

JP2004107645

Publication Title:

DIESEL ENGINE EQUIPPED WITH EGR AND LUBRICATING OIL COMPOSITION

Abstract:

Abstract of JP2004107645

12e7 PROBLEM TO BE SOLVED: To improve performance of a heavy-duty diesel (HDD) engine equipped with an exhaust gas recirculation system (EGR) and to obtain an engine oil used therefor.

SOLUTION: The engine is equipped with an EGR in which intake air and/or exhaust gas recirculation is cooled to a temperature below the dew point for at least 10% of the running time of the HDD engine and the engine is lubricated with a lubricating oil composition containing a large amount of an oil having a lubrication viscosity and a small amount of one or more kinds of polymers containing (i), (ii) and/or (iii) (wherein, (i) is a copolymer of a hydrogenated poly(monovinyl aromatic hydrocarbon) and a poly(conjugated diene) in which the hydrogenated poly(monovinyl aromatic hydrocarbon) segment constitutes 20%; (ii) is a specific olefin copolymer containing an alkyl-or arylamine or the like; and/or (iii) is an acrylate or alkyl acrylate copolymer derivative having a dispersing group).

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107645

(P2004-107645A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
C 1 O M 169/04	C 1 O M 169/04	3 G O 1 5
C 1 O M 101/02	C 1 O M 101/02	4 H 1 O 4
C 1 O M 105/04	C 1 O M 105/04	
C 1 O M 105/36	C 1 O M 105/36	
C 1 O M 105/38	C 1 O M 105/38	
審査請求 未請求 請求項の数 40 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-202932 (P2003-202932)	(71) 出願人	500010875
(22) 出願日	平成15年7月29日 (2003.7.29)		インフィニウム インターナショナル
(31) 優先権主張番号	10/209522		リミテッド
(32) 優先日	平成14年7月30日 (2002.7.30)		イギリス オックスフォードシャー オー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		エックス13 6ビービー アービングド
			ン ミルトン ヒル ビーオーボックス
			1
		(74) 代理人	100059959
			弁理士 中村 稔
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100065189
			弁理士 穴戸 嘉一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 E R Gを備えるディーゼルエンジン及び潤滑油組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】排気ガス再循環系 (E R G) を備えるヘビーデューティディーゼル (H D D) エンジンの性能を改良する事及びそれに用いるエンジン油の提供。

【解決手段】吸入空気及び／又は排気ガス再循環が、H D Dエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未満に冷却されるE R G系を備える該エンジンであって、該エンジンが、多量の潤滑粘度を有する油、及び、少量の、以下の(i)、(ii)及び／又は(iii)を含む1種又は2種以上の高分子ポリマーを含む潤滑油組成物で潤滑化された該エンジン：(i)水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)セグメントが20%を構成する、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)及びポリ(共役ジエン)のコポリマー；(ii)アルキル又はアリールアミン等を含む特定のオレフィンコポリマー；及び／又は(iii)分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも 10 % の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンであって、該エンジンが、多量の潤滑粘度を有する油、及び、少量の、以下の (i)、(ii) 及び／又は (iii) を含む 1 種又は 2 種以上の高分子ポリマーを含む潤滑油組成物で潤滑化された該エンジン：

(i) 水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)及びポリ(共役ジエン)のコポリマーであって、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)セグメントがコポリマーの少なくとも約 20 質量%を構成するコポリマー；

(ii) アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び／又は

(iii) 分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

10

【請求項 2】

前記潤滑粘度を有する油が、少なくとも 75 % の飽和物含量を有し、かつ、前記 1 種又は 2 種以上の高分子ポリマーが、水素化スチレンーイソフレンブロッコポリマーを含む請求項 1 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 3】

前記 1 種又は 2 種以上の高分子ポリマーが、約 10 ～ 約 90 質量%の水素化スチレンーイソフレンブロッコポリマー及び約 10 ～ 約 90 質量%のオレフィンコポリマーの混合物を含む請求項 1 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

20

【請求項 4】

潤滑油組成物が、更に、少量の 1 種又は 2 種以上の中性及び／又は過塩基化金属含有清浄剤を含み、1 種又は 2 種以上の該清浄剤の約 50 ～ 100 % がフェナート及び／又はサリチレート清浄剤である請求項 1 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 5】

1 種又は 2 種以上の清浄剤の約 50 ～ 100 % がフェナート清浄剤である請求項 1 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 6】

潤滑油組成物が、更に、少量の 1 種又は 2 種以上の窒素含有清浄剤を含み、分散剤窒素の 50 質量%より多くが非塩基性である請求項 1 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

30

【請求項 7】

前記窒素含有分散剤が、ポリアルケニルスクシンイミドと、互変異性のアセトアセテート、ホルマリン、ギ酸、エポキシド、アクリロニトリル、グリコール酸、カーボネート（例えばエチレンカーボネート）、マレイン酸無水物及びコハク酸無水物からなる群より選ばれるキャッピング剤との反応生成物である請求項 6 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 8】

前記キャッピング剤が、エチルアセトアセテート、エチレンカーボネート、ホルマリン、ギ酸又はエポキシドより選ばれる請求項 7 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

40

【請求項 9】

吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも 10 % の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンであって、該エンジンが、多量の潤滑粘度を有する油、及び、少量の 1 種又は 2 種以上の中性及び／又は過塩基化金属含有清浄剤を含む潤滑油組成物で潤滑化され、1 種又は 2 種以上の清浄剤の約 50 ～ 100 % がフェナート及び／又はサリチレート清浄剤である該エンジン。

【請求項 10】

50

1 種又は 2 種以上の清浄剤の約 50～100%がフェナート清浄剤である請求項 9 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 11】

潤滑油組成物が、更に、少量の、以下の (i)、(ii) 及び/又は (iii) を含む 1 種又は 2 種以上の高分子ポリマーを含む請求項 9 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン：

(i) 水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)及びポリ(共役ジエン)のコポリマーであって、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)セグメントがコポリマーの少なくとも約 20 質量%を構成するコポリマー；

(ii) アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び/又は

(iii) 分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

【請求項 12】

前記潤滑粘度を有する油が、少なくとも 75%の飽和物含量を有し、かつ、前記 1 種又は 2 種以上の高分子ポリマーが、水素化スチレン-イソプレンブロックコポリマーを含む請求項 11 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 13】

潤滑油組成物が、更に、少量の 1 種又は 2 種以上の窒素含有分散剤を含み、分散剤窒素の 50 質量%より多くが非塩基性である請求項 9 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 14】

前記窒素含有分散剤が、ポリアルケニルスクシンイミドと、互変異性のアセトアセテート、ホルマリン、ギ酸、エポキシド、アクリロニトリル、グリコール酸、カーボネート（例えばエチレンカーボネート）、マレイン酸無水物及びコハク酸無水物からなる群より選ばれるキャッピング剤との反応生成物である請求項 13 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 15】

前記キャッピング剤が、エチルアセトアセテート、エチレンカーボネート、ホルマリン、ギ酸又はエポキシドより選ばれる請求項 14 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 16】

吸入空気及び/又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも 10%の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンであって、該エンジンが、多量の潤滑粘度を有する油、及び、少量の 1 種又は 2 種以上の窒素含有清浄剤を含む潤滑油組成物で潤滑化され、分散剤窒素の 50 質量%より多くが非塩基性である該エンジン。

【請求項 17】

前記窒素含有分散剤が、ポリアルケニルスクシンイミドと、互変異性のアセトアセテート、ホルマリン、ギ酸、エポキシド、アクリロニトリル、グリコール酸、カーボネート（例えばエチレンカーボネート）、マレイン酸無水物及びコハク酸無水物からなる群より選ばれるキャッピング剤との反応生成物である請求項 16 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 18】

前記キャッピング剤が、エチルアセトアセテート、エチレンカーボネート、ホルマリン、ギ酸又はエポキシドより選ばれる請求項 17 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

【請求項 19】

潤滑油組成物が、更に、少量の、以下の (i)、(ii) 及び/又は (iii) を含む 1 種又は 2 種以上の高分子ポリマーを含む請求項 16 に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン：

10

20

30

40

50

(i) 水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)及びポリ(共役ジエン)のコポリマーであって、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)セグメントがコポリマーの少なくとも約20質量%を構成するコポリマー；

(ii) アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び／又は

(iii) 分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

【請求項20】

潤滑油組成物が、更に、少量の1種又は2種以上の中性及び／又は過塩基化金属含有清浄剤を含み、1種又は2種以上の清浄剤の約50～100%がフェナート及び／又はサリチレート清浄剤である請求項16に記載のヘビーデューティディーゼルエンジン。

10

【請求項21】

吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンを、少なくとも15,000マイル、潤滑油の交換なしに運転する方法であって、該エンジンを、多量の潤滑粘度を有する油及び少量の、以下の(i)、(ii)及び／又は(iii)を含む1種又は2種以上の高分子ポリマーを含む潤滑油組成物で潤滑化することを含む該方法：

(i) 水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)及びポリ(共役ジエン)のコポリマーであって、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)セグメントがコポリマーの少なくとも約20質量%を構成するコポリマー；

20

(ii) アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び／又は

(iii) 分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

【請求項22】

前記潤滑粘度を有する油が、少なくとも75%の飽和物含量を有し、かつ、前記1種又は2種以上の高分子ポリマーが、水素化スチレンーイソプレンブロックコポリマーを含む請求項21に記載の方法。

【請求項23】

前記1種又は2種以上の高分子ポリマーが、約10～約90質量%の水素化スチレンーイソプレンブロックコポリマー及び約10～約90質量%のオレフィンコポリマーの混合物を含む請求項22に記載の方法。

30

【請求項24】

潤滑油組成物が、更に、少量の1種又は2種以上の中性及び／又は過塩基化金属含有清浄剤を含み、1種又は2種以上の該清浄剤の約50～100%がフェナート及び／又はサリチレート清浄剤である請求項21に記載の方法。

【請求項25】

1種又は2種以上の清浄剤の約50～100%がフェナート清浄剤である請求項21に記載の方法。

【請求項26】

潤滑油組成物が、更に、少量の1種又は2種以上の窒素含有清浄剤を含み、分散剤窒素の50質量%より多くが非塩基性である請求項21に記載の方法。

40

【請求項27】

前記窒素含有分散剤が、ポリアルケニルスクシンイミドと、互変異性のアセトアセテート、ホルマリン、ギ酸、エボキシド、アクリロニトリル、グリコール酸、カーボネート（例えばエチレンカーボネート）、マレイン酸無水物及びコハク酸無水物からなる群より選ばれるキャッピング剤との反応生成物である請求項26に記載の方法。

【請求項28】

前記キャッピング剤が、エチルアセトアセテート、エチレンカーボネート、ホルマリン、ギ酸又はエボキシドより選ばれる請求項27に記載の方法。

【請求項29】

50

吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも１０％の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンを、少なくとも１５、０００マイル、潤滑油の交換なしに運転する方法であって、該エンジンを、多量の潤滑粘度を有する油及び少量の１種又は２種以上の中性及び／又は過塩基化金属含有清浄剤を含む潤滑油組成物で潤滑化することを含み、１種又は２種以上の該清浄剤の約５０～１００％がフェナート及び／又はサリチレート清浄剤である該方法。

【請求項３０】

１種又は２種以上の清浄剤の約５０～１００％がフェナート清浄剤である請求項２９に記載の方法。

10

【請求項３１】

潤滑油組成物が、更に、少量の、以下の（ｉ）、（ｉｉ）及び／又は（ｉｉｉ）を含む１種又は２種以上の高分子ポリマーを含む請求項２９に記載の方法：

（ｉ）水素化ポリ（モノビニル芳香族炭化水素）及びポリ（共役ジエン）のコポリマーであって、水素化ポリ（モノビニル芳香族炭化水素）セグメントがコポリマーの少なくとも約２０質量％を構成するコポリマー；

（ｉｉ）アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び／又は

（ｉｉｉ）分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

【請求項３２】

前記潤滑粘度を有する油が、少なくとも７５％の飽和物含量を有し、かつ、前記１種又は２種以上の高分子ポリマーが、水素化スチレンーイソプレンブロックコポリマーを含む請求項３１に記載の方法。

20

【請求項３３】

潤滑油組成物が、更に、少量の１種又は２種以上の窒素含有分散剤を含み、分散剤窒素の５０質量％より多くが非塩基性である請求項２９に記載の方法。

【請求項３４】

前記窒素含有分散剤が、ポリアルケニルスクシンイミドと、互変異性のアセトアセテート、ホルマリン、ギ酸、エポキシド、アクリロニトリル、グリコール酸、カーボネート（例えばエチレンカーボネート）、マレイン酸無水物及びコハク酸無水物からなる群より選ばれるキャッピング剤との反応生成物である請求項３３に記載の方法。

30

【請求項３５】

前記キャッピング剤が、エチルアセトアセテート、エチレンカーボネート、ホルマリン、ギ酸又はエポキシドより選ばれる請求項３４に記載の方法。

【請求項３６】

吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも１０％の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンを、少なくとも１５、０００マイル、潤滑油の交換なしに運転する方法であって、該エンジンを、多量の潤滑粘度を有する油及び少量の１種又は２種以上の窒素含有分散剤を含む潤滑油組成物で潤滑化することを含み、分散剤窒素の５０質量％より多くが非塩基性である該方法。

40

【請求項３７】

前記窒素含有分散剤が、ポリアルケニルスクシンイミドと、互変異性のアセトアセテート、ホルマリン、ギ酸、エポキシド、アクリロニトリル、グリコール酸、カーボネート（例えばエチレンカーボネート）、マレイン酸無水物及びコハク酸無水物からなる群より選ばれるキャッピング剤との反応生成物である請求項３６に記載の方法。

【請求項３８】

前記キャッピング剤が、エチルアセトアセテート、エチレンカーボネート、ホルマリン、ギ酸又はエポキシドより選ばれる請求項３７に記載の方法。

【請求項３９】

50

潤滑油組成物が、更に、少量の、以下の (i)、(ii) 及び/又は (iii) を含む 1 種又は 2 種以上の高分子ポリマーを含む請求項 36 に記載の方法：

(i) 水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素) 及びポリ(共役ジエン) のコポリマーであって、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素) セグメントがコポリマーの少なくとも約 20 質量% を構成するコポリマー；

(ii) アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び/又は

(iii) 分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

【請求項 40】

潤滑油組成物が、更に、少量の 1 種又は 2 種以上の中性及び/又は過塩基化金属含有清浄剤を含み、1 種又は 2 種以上の清浄剤の約 50 ～ 100 % がフェナート及び/又はサリチレート清浄剤である請求項 36 に記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス再循環 (EGR) 系を備えるヘビーデューティディーゼル (HDD) エンジン、及びそのようなエンジンにおいて改良された性能を提供する潤滑油組成物に関する。より具体的には、本発明は、吸入空気及び/又は排気ガス再循環ストリームが、運転 (凝縮モード) の間、その露点未満に冷却される EGR 系を備える圧縮点火内燃エンジンであって、そのようなエンジンにおいて少なくとも 15,000 マイルのドレン期間 (drain period) を超えて許容可能な性能を提供する潤滑油組成物で潤滑化された該エンジンに関する。 20

【0002】

【従来の技術】

環境的見地から、圧縮点火 (ディーゼル) 内燃エンジンの NO_x 放出を低減する努力が続けられている。ヘビーデューティディーゼルエンジンの NO_x 放出を低減するために使用される最新技術は、排気ガス再循環、即ち、EGR として知られる。EGR では、エンジン燃焼チャンパー中に導入される吸入空気-燃料充填器 (incomin^g air-fuel chamber) 中に不燃成分 (排気ガス) を導入することにより NO_x 放出を低減する。これにより、ピーク火炎温度及び NO_x 生成が低減される。EGR の単純な希釈効果に加えて、 NO_x 放出についての更に高い低減は、排気ガスを、エンジンに戻る前に冷却することにより達成される。クーラー吸気充填 (cooler intake chamber) により、より良好なシリンダー充填 (filling) が可能となり、従って、発電が改良される。また、EGR 成分は、吸入空気及び燃料混合物より比熱が高いため、EGR ガスは、更に、燃焼混合物を冷却し、より高い発電及びより良好な燃料経済性 (固定 NO_x 発生レベル) がもたらされる。 30

【0003】

ディーゼル燃料は硫黄を含む。“低硫黄”ディーゼル燃料でさえ、300～400 PPM の硫黄を含む。燃料がエンジンにおいて燃焼されると、この硫黄が SO_x に転化される。また、炭化水素燃料が燃焼する際の主要副生成物の 1 つは、水蒸気である。従って、排気ストリームは、あるレベルの NO_x 、 SO_x 及び水蒸気を含む。従来、これらの物質の存在は問題とはされていなかったが、これは、排気ガスが極度に熱いままであり、これらの成分が、解離ガス状態で排気されていたからである。しかしながら、エンジンが EGR を備え、かつ、EGR ストリームがエンジンに戻る前に冷却される場合には、 NO_x 、 SO_x 及び水蒸気混合物が露点未満に冷却され、水蒸気が凝縮する。この水が、 NO_x 及び SO_x 成分と反応して、EGR ストリーム中に硝酸及び硫酸のミストを形成する。 40

【0004】

これらの酸の存在下では、潤滑油組成物中におけるススレベルが急速に高まること、及びこの状況下では、比較的低いススレベル (例えばスス 8 質量%) の存在下でさえ、潤滑油組成物の動粘度 (KV) が許容できないレベルまで上昇することが知られている。上昇し 50

た潤滑剤粘度は、性能に悪影響を及ぼし、かつ、エンジン故障さえ生じ得るので、運転時間の少なくとも一定期間、凝縮モードで操作するEGR系を使用する際には、潤滑剤を頻繁に交換する必要がある。凝縮モードで操作するEGRを備えるエンジンのために開発されたAPI-4オイルは、この問題を処理できないことが知られている。単に追加の分散剤を添加するだけでは有効でないことも知られている。

従って、凝縮モードで操作するEGR系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンにおいて良好に機能する潤滑油組成物を得るのが有益であろう。驚くべきことに、ある種の添加剤、具体的にはある種の粘度改良剤及び／又は清浄剤を選択することにより、凝縮モードで操作するEGR系を備えるエンジンの使用と関連する潤滑剤粘度の急速な上昇が改善され得ることを見い出した。

10

【0005】

【発明の内容】

本発明の第1態様によれば、吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未滿に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンであって、該エンジンが、多量の潤滑粘度を有する油、及び、少量の、以下の(i)、(ii)及び／又は(iii)を含む1種又は2種以上の高分子ポリマーを含む潤滑油組成物で潤滑化された該エンジンが提供される：

(i) 水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)及びポリ(共役ジエン)のコポリマーであって、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)セグメントがコポリマーの少なくとも約20質量%を構成するコポリマー；

20

(ii) アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び／又は

(iii) 分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

本発明の第2態様によれば、潤滑油組成物が、更に、少量の1種又は2種以上の中性及び／又は過塩基化金属含有清浄剤を含み、1種又は2種以上の該清浄剤の約50~100%がフェナート及び／又はサリチレート清浄剤である第1態様に記載のエンジンが提供される。

【0006】

本発明の第3態様によれば、吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未滿に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンであって、該エンジンが、多量の潤滑粘度を有する油、及び、少量の1種又は2種以上の中性及び／又は過塩基化金属含有清浄剤を含む潤滑油組成物で潤滑化され、1種又は2種以上の清浄剤の約50~100%がフェナート及び／又はサリチレート清浄剤である該エンジンが提供される。

30

本発明の第4態様によれば、潤滑油組成物が、更に、少量の、以下の(i)、(ii)及び／又は(iii)を含む1種又は2種以上の高分子ポリマーを含む第3態様に記載のエンジンが提供される：

(i) 水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)及びポリ(共役ジエン)のコポリマーであって、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)セグメントがコポリマーの少なくとも約20質量%を構成するコポリマー；

40

(ii) アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び／又は

(iii) 分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

【0007】

本発明の第5態様によれば、吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未滿に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンであって、該エンジンが、多量の潤滑粘度を有する油、及び、少量の1種又は2種以上の窒素含有清浄剤を

50

含む潤滑油組成物で潤滑化され、分散剤窒素の50質量%より多くが非塩基性である該エンジンが提供される。

【0008】

本発明の第6態様によれば、吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンを、少なくとも15,000マイル、潤滑油の交換なしに運転する方法であって、該エンジンを、多量の潤滑粘度を有する油及び少量の、以下の(i)、(ii)及び／又は(iii)を含む1種又は2種以上の高分子ポリマーを含む潤滑油組成物で潤滑化することを含む該方法が提供される。

10

(i) 水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)及びポリ(共役ジエン)のコポリマーであって、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)セグメントがコポリマーの少なくとも約20質量%を構成するコポリマー；

(ii) アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び／又は

(iii) 分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

本発明の第7態様によれば、潤滑油組成物が、更に、少量の1種又は2種以上の中性及び／又は過塩基化金属含有清浄剤を含み、1種又は2種以上の該清浄剤の約50～100%がフェナート及び／又はサリチレート清浄剤である第6態様に記載の方法が提供される。

20

【0009】

本発明の第8態様によれば、吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンを、少なくとも15,000マイル、潤滑油の交換なしに運転する方法であって、該エンジンを、多量の潤滑粘度を有する油及び少量の1種又は2種以上の中性及び／又は過塩基化金属含有清浄剤を含む潤滑油組成物で潤滑化することを含み、1種又は2種以上の該清浄剤の約50～100%がフェナート及び／又はサリチレート清浄剤である該方法が提供される。

本発明の第9態様によれば、潤滑油組成物が、更に、少量の、以下の(i)、(ii)及び／又は(iii)を含む1種又は2種以上の高分子ポリマーを含む第8態様に記載の方法が提供される。

30

(i) 水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)及びポリ(共役ジエン)のコポリマーであって、水素化ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)セグメントがコポリマーの少なくとも約20質量%を構成するコポリマー；

(ii) アルキル又はアリールアミン、又はアミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー；及び／又は

(iii) 分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体。

【0010】

本発明の第10態様によれば、吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンを、少なくとも15,000マイル、潤滑油の交換なしに運転する方法であって、該エンジンを、多量の潤滑粘度を有する油及び少量の1種又は2種以上の窒素含有分散剤を含む潤滑油組成物で潤滑化することを含み、分散剤窒素の50質量%より多くが非塩基性である該方法が提供される。

40

本発明の他の及び更なる対象、利点及び特徴が、以下の記載を参照することにより理解されるであろう。

【0011】

発明の詳細な記載

EGRを備えるヘビーデューティディーゼルエンジンの運転を、図1を参照して最も好ましく記載する。そのようなエンジンにおいては、排気ガスの一部が、エンジン8のエキゾ

50

ーストマニホールド 1 から EGR ミキサー 2 へと向けられ、その中において、EGR 系へと運搬される排気ガスの一部が、入口 3 から供給される燃焼空気と混合されて、空気／排気ガス混合物が形成される。好ましくは、排気ガスの一部及び燃焼空気が、それぞれ、混合前に、EGR クーラー 4 及びアフタークーラー 5 中において冷却される。最も好ましくは、EGR 系及び／又は吸入空気に運搬される排気ガスの一部が、EGR ミキサー 2 に存在する前記空気／排気ガス混合物が、エンジンの運転時間の少なくとも 10% の時間、その露点未満の温度となるように冷却される。その空気／排気ガス混合物は、エンジン 8 の吸入マニホールド 6 へ供給され、燃料と混合され、かつ、燃焼される。EGR 系へ運搬されない排気ガスは、排気出口 7 から排気される。本発明の潤滑油組成物を用いて潤滑化する場合、そのようなエンジンは、少なくとも約 15,000 マイル、好ましくは少なくとも約 20,000 マイル、より好ましくは約 20,000 ～ 約 40,000 マイルにわたり、潤滑油の交換の必要なしに運転することができる。

10

【0012】

本発明の実施において有用な潤滑粘度を有する油は、軽質留出鉱油から重質潤滑油までの、例えば、ガソリンエンジン油、鉱物潤滑油及びヘビーデューティディーゼル油の粘度範囲にあってよい。一般には、油の粘度は、100℃で測定して、約 2 ～ 約 40 mm² / sec (センチストークス) の範囲にあり、特に、約 8 ～ 約 20 mm² / sec であり、最も好ましくは約 4 ～ 10 mm² / sec である。

天然油としては、動物油及び植物油（例えばヒマシ油、ラード油）；液体石油及び、パラフィン系、ナフテン系及びパラフィン-ナフテン系混合タイプの水素精製した、溶剤処理した又は酸処理した鉱油が挙げられる。石炭及び頁岩から誘導される潤滑粘度を有する油もまた、有用なベースオイルとして機能する。

20

【0013】

合成潤滑油としては、炭化水素油及びハロ置換炭化水素油、例えば、重合体化及び共重合体化オレフィン（例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレンコポリマー、塩素化ポリブチレン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)）；アルキルベンゼン（例えばドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)ベンゼン）；ポリフェニル（例えば、ビフェニル、テルフェニル、アルキル化ポリフェノール）；及びアルキル化ジフェニルエーテル及びアルキル化ジフェニルスルフィド及びそれらの誘導体、類縁体及び同族体が挙げられる。

30

アルキレンオキシドポリマー及び共重合体及びそれらの誘導体（末端ヒドロキシル基が、エステル化、エーテル化などにより改質されている）は他のクラスの既知の合成潤滑油を構成する。これらは以下のものにより例示される：エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの重合体化により製造されるポリオキシアルキレンポリマー、及びポリオキシアルキレンポリマーのアルキル及びアリールエーテル（例えば分子量 1000 のメチル-ポリイソプロピレングリコールエーテル又は分子量 1000 ～ 1500 のポリエチレングリコールのジフェニルエーテル）；及びそれらのモノ及びポリカルボン酸エステル、例えばテトラエチレングリコールの酢酸エステル、混合 C₃ - 8 脂肪酸エステル及び C₁₃ オキソ酸ジエステル。

40

【0014】

他の適切なクラスの合成潤滑油は、ジカルボン酸（例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノール酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸）と種々のアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコール）とのエステルを含む。そのようなエステルの具体例としては、以下のものが挙げられる：ジブチルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジ-*n*-ヘキシルフマレート、ジオクチルセバケート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソドデシルアゼレート、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート

50

ト、ジエイコシルセバケート、リノール酸ダイマーの２－エチルヘキシルジエステル、及び１モルのセバシン酸を２モルのテトラエチレングリコール及び２モルの２－エチルヘキサン酸と反応させることにより形成される複合エステル。

【００１５】

合成油として有用なエステルとしては、また、 C_{5-12} モノカルボン酸及びポリオール及びポリオールエステル、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール及びトリペンタエリトリトールから製造したものが挙げられる。

シリコンベース油、例えば、ポリアルキルー、ポリアリールー、ポリアルコキシ又はポリアリーロキシシリコン油及びシリケート油は、他の有用なクラスの潤滑油を構成し；そのような油としては、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ（２－エチルヘキシル）シリケート、テトラ（４－メチル－２－エチルヘキシル）シリケート、テトラ（ｐ－セーフチルフェニル）シリケート、ヘキサ（４－メチル－２－エチルヘキシル）ジシロキサン、ポリ（メチル）シロキサン及びポリ（メチルフェニル）シロキサンが挙げられる。他の合成潤滑油としては、重合性テトラヒドロフラン及びリン含有酸の液体エステル（例えば、トリクレシルホスフェート、トリオクチルホスフェート、デシルホスホン酸のジエチルエステル）が挙げられる。

【００１６】

未精製油、精製油及び再精製油を、本発明の潤滑剤中において使用してもよい。未精製油は、天然又は合成源から更なる精製処理なしに直接得られるものである。例えば、レトルト操作から直接得られるシェール油；蒸留により直接得られる石油；エステル化により直接得られ、更なる処理なしに使用されるエステル油は、未精製油であろう。精製油は、その油が、更に、１又は２以上の精製工程において処理されて、１又は２以上の特性が改善されていることを除いては未精製油と同様である。多くのそのような精製技術、例えば蒸留、溶剤抽出、酸又は塩基抽出、ろ過及び浸出は、当該技術分野における当業者に知られている。再精製油は、精製油を提供するために使用されるものと同様であるが、既に運転で使用された油を用いて開始される方法により得られる。そのような再精製油は、また、再生油又は再処理油として知られ、使用済み添加剤及び油分解生成物を除去するための技術を使用する更なる方法に付される場合が多い。

【００１７】

潤滑粘度を有する油は、グループⅠ、グループⅡ、グループⅢ、グループⅣ又はグループⅤベースストック又はこれらのベースストックのベースオイルブレンドを含んでもよい。好ましくは、潤滑粘度を有する油は、グループⅡ、グループⅢ、グループⅣ又はグループⅤベースストック、又はこれらの混合物、又はグループⅠベースストックとグループⅡ、グループⅢ、グループⅣ又はグループⅤベースストックの１種又は２種以上の混合物である。ベースストック又はベースストックブレンドは、好ましくは少なくとも６５％、より好ましくは少なくとも７５％、最も好ましくは少なくとも８５％の飽和物含量を有する。好ましくは、その油又は油ブレンドは、硫黄含量が１質量％未満であろうが、好ましくは０．６質量％未満、最も好ましくは０．３質量％未満であろう。

好ましくは、NOACK試験（ASTM D5880）により測定される油又は油ブレンドの揮発度は、３０％又はそれ未満であり、より好ましくは２５％又はそれ未満、更により好ましくは２０％又はそれ未満であり、最も好ましくは１６％又はそれ未満である。好ましくは、油又は油ブレンドの粘度指数（VI）は、少なくとも８５、好ましくは少なくとも１００、最も好ましくは約１０５～１４０である。

【００１８】

本発明におけるベースストック及びベースオイルについての定義は、米国石油協会（API）出版物“Engine Oil Licensing and Certification System”, Industrial Services Department, Fourteenth Edition, December 1996, A

10

20

30

40

50

ddendu 1, December 1998におけるものと同一である。その出版物では、ベースストックを以下のように分類している：

a) グループ I ベースストックは、飽和度が 90% 未満であり、及び／又は硫黄含量が 0.03% より高く、かつ、粘度指数が 80 に等しいか又はそれより高く 120 未満であり、これは表 1 に記載の試験方法による；

b) グループ II ベースストックは、飽和度が 90% に等しいか又はそれより高く、硫黄含量が 0.03% に等しいか又はそれ未満であり、かつ、粘度指数が 80 に等しいか又はそれより高く 120 未満であり、これは表 1 に記載の試験方法による；

c) グループ III ベースストックは、飽和度が 90% に等しいか又はそれより高く、硫黄含量が 0.03% に等しいか又はそれ未満であり、かつ、粘度指数が 120 に等しいか又はそれより高く、これは表 1 に記載の試験方法による； 10

d) グループ IV ベースストックはポリ α オレフィン (PAO) を含み；かつ

e) グループ V ベースストックはグループ I、II、III 又は IV に含まれない他の全てのベースストックを含む。

【0019】

表 1：ベースストックの分析方法

特性	試験方法
飽和度	ASTM D2007
粘度指数	ASTM D2270
硫黄	ASTM D2622
	ASTM D4294
	ASTM D4927
	ASTM D3120

20

30

【0020】

ベースストックの粘度指数は、それらの中に、粘度改良剤 (VM) 又は粘度指数改良剤 (VII) として機能するある種のポリマー性材料を導入することにより高められ、即ち改善される。一般に、粘度改良剤として有用なポリマー性材料は、数平均分子量 (Mn) が約 5,000～約 250,000、好ましくは約 15,000～約 200,000、より好ましくは約 20,000～150,000 のものである。これらの粘度改良剤は、グラフト化材料、例えば、マレイン酸無水物でグラフト化されていてもよく、また、グラフト化された材料は、例えば、アミン、アミド、窒素含有ヘテロ環式化合物又はアルコールと反応させて、多機能性粘度改良剤 (分散剤-粘度改良剤) を形成することができる。

流動点降下剤 (PPD)、あるいは潤滑油流動性改良剤 (LOFI) として知られるものは、その温度を低減させる。VM に比し、LOFI は、一般に、数平均分子量が低い。VM と同様に、LOFI は、グラフト化材料、例えば、マレイン酸無水物でグラフト化されていてもよく、また、グラフト化された材料は、例えば、アミン、アミド、窒素含有ヘテロ環化合物又はアルコールと反応させて、多機能性添加剤を形成することができる。 40

【0021】

ポリマー分子量、具体的には Mn は、種々の既知の技術により測定することができる。1つの有益な方法は、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) であり、それは、更に、分子量分布情報を提供する (W. W. Yau, J. J. Kirkland and D. D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, N 50

ew York, 1979 参照)。分子量を、特に低分子量ポリマーについて測定するための他の有用な方法は、蒸気圧浸透圧法（例えば、ASTM D3592 参照）である。

本発明の“高分子ポリマー”として使用することができる1つのクラスのポリマーは、水素化ポリ（モノビニル芳香族炭化水素）及びポリ（共役ジエン）のコポリマー（これ以降“ポリマー（i）”と称する）であり、その中においては、水素化ポリ（モノビニル芳香族炭化水素）セグメントが、コポリマーの少なくとも約20質量%を構成する。そのようなポリマーは、潤滑油組成物中において粘度改良剤として使用することができ、また、例えば、SV151（Infineum U.S.A.L. P.）として商業的に入手可能である。そのような材料の形成において有用な好ましいモノビニル芳香族炭化水素モノマーとしては、スチレン、アルキル置換スチレン、アルコキシ置換スチレン、ビニルナフタレン及びアルキル置換ビニルナフタレンが挙げられる。アルキル及びアルコキシ置換基は、典型的には、1～6個の炭素原子、好ましくは、1～4個の炭素原子を含んでいてもよい。存在するのであれば、分子あたりのアルキル又はアルコキシ置換基の数は、1～3の範囲にあってよく、好ましくは1である。

10

【0022】

そのような材料の形成において有用な好ましい共役ジエンモノマーとしては、4～24個の炭素原子を有する共役ジエン、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、ビペリレン、メチルペンタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、3,4-ジメチル-1,3-ヘキサジエン及び4,5-ジエチル-1,3-オクタジエンが挙げられる。

20

少なくとも1つのポリ（モノビニル芳香族炭化水素）ブロック及び少なくとも1つのポリ（共役ジエン）ブロックを含むブロックコポリマーが好ましい。好ましいブロックコポリマーは、式AB（式中、Aは主にポリ（モノビニル芳香族炭化水素）のブロックポリマーを表し、Bは主にポリ（共役ジエン）のブロックを表す）を有するものから選択される。

【0023】

好ましくは、ポリ（共役ジエン）ブロックは、部分的に又は完全に水素化されている。より好ましくは、モノビニル芳香族炭化水素は、スチレン及び／又はアルキル置換スチレンであり、特にスチレンである。好ましい共役ジエンは、4～12個の炭素原子、より好ましくは4～6個の炭素原子を有するものである。イソプレン及びブタジエンが最も好ましい共役ジエンモノマーである。好ましくは、ポリ（イソプレン）が水素化されている。ブロックコポリマー及び選択的に水素化されたブロックコポリマーが、当該技術分野において知られており、また、商業的に入手可能である。そのようなブロックコポリマーは、例えば、米国特許第4,764,572号；第3,231,635号；第3,700,633号；及び第5,194,530号明細書において記載されているように、アルカリ金属イニシエーター、例えばセーブチルリチウムでのアニオン重合により製造することができる。

30

【0024】

ブロックコポリマーのポリ（共役ジエン）ブロックは、選択的に水素化することができるが、これは、典型的には、ブロックの残留エチレン系不飽和度が低減されて、水素化前の不飽和度レベルの20%以下、より好ましくは5%以下、最も好ましくは2%以下となる程度で行うことができる。これらのコポリマーの水素化は、米国特許第5,299,464号明細書に記載されたように、ラネーニッケル、貴金属（例えば白金など）などの触媒、可溶性遷移金属触媒及びチタン触媒の存在下における水素化を含む、種々の十分に確立された方法を用いて行うことができる。

40

その後の重合又は反応（二価のカップリング剤を用いる）を行って、線状ポリマーを形成することができる。また、カップリング剤は、現場で、ジビニルベンゼンなどの2つの別の重合性ビニル基を有するモノマーを重合して、約6～約50のアームを有する星型（Sector）ポリマーを提供することにより形成することができることが知られている。2～8個の官能基を有する二価又は多価のカップリング剤、及び星型ポリマーを形成する方法はよく知られており、そのような材料は、商業的に入手することができる。

50

【0025】

本発明のフラクティスにおいて有用な第2のクラスのポリマーは、アルキル又はアリールアミンなどの分散基、アミド基、窒素含有ヘテロ環基又はエステル結合を含むオレフィンコポリマー（OCP）（これ以降“ポリマー（i）”と称する）である。オレフィンコポリマーは、オレフィンモノマーの任意の組み合わせを含んでもよいが、最も一般的にはエチレン及び少なくとも1種の他の α オレフィンである。その少なくとも1種の他の α オレフィンモノマーは、有利には、3〜18個の炭素原子を有する α オレフィンであり、また、最も好ましくはプロピレンである。よく知られているように、エチレンとより高分子の α オレフィン、例えばプロピレンのコポリマーは、他の重合性モノマーを含む場合が多い。これら他のモノマーの典型例は、非共役ジエン、例えば以下のものであるが、これらに限定される訳ではない：

10

【0026】

- a. 直鎖ジエン、例えば、1, 4-ヘキサジエン及び1, 6-オクタジエン；
- b. 分枝鎖非環式ジエン、例えば、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 7-ジメチル-1, 6-オクタジエン、3, 7-ジメチル-1, 7-オクタジエン、及びジビドロマイセン（*dihydromyrene*）及びジビドロオシネン（*dihydronene*）の混合異性体；
- c. 単環の脂環式ジエン、例えば、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、及び1, 5-シクロデカジエン；
- d. 複環の脂環縮合及び架橋環ジエン、例えば、テトラビドロインデン、メチルテトラビドロインデン、ジシクロペンタジエン、ビシクロ（2, 2, 1）-ヘプター-2, 5-ジエン、アルケニル、アルキルインデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンノルボルネン、例えば、5-メチレン-2-ノルボルネン（MNB）、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）、5-プロピレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン（*isopropylidene*）-2-ノルボルネン、5-（4-シクロペンチエニル）-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネン。

20

【0027】

典型的に使用される非共役ジエンのうち、少なくとも1つの二重結合を張力環内に含むジエンが好ましい。最も好ましいジエンは、5-エチリデン-2-ノルボルネン（ENB）である。コポリマー中のジエン量（質量ベース）は、0〜約20%であってもよく、0〜約15%が好ましく、また、0〜約10%が最も好ましい。既に記載したように、最も好ましいオレフィンコポリマーは、エチレン-プロピレンである。コポリマーの平均エチレン含量は、質量ベースで20%程度の低さであってもよい。好ましい最小エチレン含量は、約25%である。より好ましい最小値は30%である。最大エチレン含量は、質量ベースで90%程度の高さであってもよく、好ましくは最大エチレン含量は85%であり、最も好ましくは約80%である。好ましくは、オレフィンコポリマーは、約35〜75質量%のエチレンを含み、より好ましくは約50〜約70質量%のエチレンを含む。

30

【0028】

オレフィンコポリマーの（数平均）分子量は、2, 000程度の低さであってもよいが、好ましい最小値は10, 000である。より好ましい最小値は、15, 000であり、最も好ましい最小数平均分子量は、20, 000である。最大数平均分子量は12, 000, 000程度の高さであってもよい。好ましい最大値は、約1, 000, 000であり、最も好ましい最大値は、750, 000である。本発明のオレフィンコポリマーの特に好ましい数平均分子量範囲は、約50, 000〜約500, 000である。

40

オレフィンコポリマーは、窒素含有極性基（例えば、アミン、アミン-アルコール又はアミド）をポリマー主鎖に結合することにより多官能性とすることができる。窒素含有基は、通常、式 $R-N-R'R''$ （式中、 R 、 R' 及び R'' は、独立して、アルキル、アリール又はHである）を有する。また、式 $R-R'-NH-R''-R$ （式中、 R' 及び R'' は、芳香族基であり、それぞれアルキルである）を有する芳香族アミンが適切である。多官能性OCP粘度改良剤を形成するための最も一般的な方法は、窒素含有極性基のポリマー

50

主鎖への遊離基付加を含む。窒素含有極性基は、そのポリマーへの結合を、ポリマー内の二重結合（即ち、EPDMポリマーのジエン部分の二重結合）を用いて、又は、ポリマーを二重結合を含む架橋基（*bridging group*）を提供する化合物（例えば、米国特許第3,316,177号及び第3,326,804号明細書に記載されたようなマレイン酸無水物；及び例えば米国特許第4,068,056号明細書に記載されたようなカルボン酸及びケトン）と反応させ、次いで、窒素含有極性基で官能化ポリマーを誘導体化することにより行うことができる。官能化OCPと反応可能な窒素含有化合物についてのより詳細な例示を、以下の、分散剤に関する記載中に列記する。多官能化OCP及びそのような材料を形成する方法は、当該技術分野において知られており、商業的に入手可能である（例えば、Eaton Corporationから入手可能なHITEC 5777及びDuPont Setaaten Minenの製品PA1160）。エチレン含量が約50質量%であり、数平均分子量が10,000～20,000であり、マレイン酸無水物でグラフト化され、かつ、アミノフェニルジアミン及び他の分散剤アミンでアミノ化された低エチレンオレフィンコポリマーが好ましい。

10

【0029】

本発明のフラクティスにおいて有用な第3のクラスのポリマーは、分散基を有するアクリレート又はアルキルアクリレートコポリマー誘導体（これ以降“ポリマー（iii）”と称する）である。これらのポリマーは、多機能性分散剤粘度改良剤として潤滑油組成物中において使用されており、また、このタイプの低分子ポリマーは、多機能性分散剤/LOFIとして使用されている。そのようなポリマーは、例えば、ACRYLOYD 954（Rohm & Co. USA Inc. の製品）として商業的に入手可能である。ポリマー（iii）の形成において有用なアクリレート又はメタクリレートモノマー及びアルキルアクリレート又はメタクリレートモノマーは、対応するアクリル酸又はメタクリル酸又はこれらの誘導体から製造することができる。そのような酸は、よく知られた従来の技術を用いて誘導することができる。例えば、アクリル酸は、エチレンシアノヒドリンの酸加水分解及び脱水により、又は、 β -プロピオラクトンを重合し、そのポリマーを分解蒸留して、アクリル酸を得ることにより製造することができる。メタクリル酸は、例えば、メチル α -アルキルビニルケトンを金属ヒドロリットで酸化すること；ヒドロキシイソブチル酸を五酸化リンで脱水すること；又はアセトンシアノヒドリンを加水分解することにより製造することができる。

20

30

【0030】

アルキルアクリレート又はメタクリレートモノマーは、所望の第1級アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸との反応を、酸、好ましくはP-トルエンスルホン酸により触媒され、かつ、MEHQ又はヒドロキノンによる重合により抑制される従来のエステル化において行うことにより製造することができる。適切なアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレートは、約1～約80個の炭素原子を、アルキル炭素鎖中に含む。出発アルコールの典型例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、イソデシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、パルミチルアルコール及びステアリルアルコールが挙げられる。出発アルコールを、アクリル酸又はメタクリル酸と反応させて、所望のアクリレート又はメタクリレートをそれぞれ製造することができる。これらのアクリレートポリマーは、数平均分子量（ M_n ）が10,000～1,000,000であってもよく、及び好ましくは、その分子量範囲が、約200,000～600,000である。

40

【0031】

分散基を有するアクリレート又はメタクリレートを提供するために、アクリレート又はメタクリレートモノマーを、アミン含有モノマーで共重合するか又はアクリレート又はメタクリレート主鎖ポリマーを、グラフト化に適するサイト（*sites*）を含むように提供し、次いで、アミン含有分枝を、アミン含有モノマーの重合化により主鎖上にグラフト化

50

する。

アミン含有モノマーの例としては、塩基性アミノ置換オレフィン、例えば、 $P-(2-ジエチルアミノエチル)$ スチレン；重合性エチレン系不飽和置換基、例えば、ビニルピリジン又はビニルピロリドンを含む塩基性窒素含有ヘテロ環化合物；アミノアルコールと、不飽和カルボン酸、例えば、ジメチルアミノエチルメタクリレート、及び重合性不飽和塩基性アミン、例えば、アリルアミンとのエステルが挙げられる。

【0082】

好ましいポリマー（ iii ）材料としては、 $0.1 \sim 0.4$ 質量%の窒素を含み、エステルの平均炭素数が $8 \sim 12$ のアルコールのブレンドから製造されるポリメタクリレートコポリマーが挙げられる。

最も好ましいものは、 $N-N$ ジメチルアミノアルキルメタクリレートの形態にあることを条件として、 $0.2 \sim 0.25$ 質量%の窒素を含み、そのエステルの平均炭素数が $9 \sim 10$ であるアルコールのブレンドから製造されるポリメタクリレートコポリマーである。

本発明のフラクティスにおいて有用な潤滑油組成物は、ポリマー（ i ）、（ ii ）、（ iii ）及びそれらの混合物を、ポリマー質量をベースとして、約 $0.10 \sim 2$ 質量%の量で含むのが好ましく、より好ましくは約 $0.2 \sim 1$ 質量%、最も好ましくは約 $0.3 \sim 0.8$ 質量%である。あるいはまた、多官能性成分；特にポリマー（ ii ）及び（ iii ）を議論する際、該成分は、約 $0.0001 \sim 0.02$ 質量%、好ましくは約 $0.0002 \sim 0.01$ 質量%、最も好ましくは約 $0.0003 \sim 0.008$ 質量%の窒素を潤滑油組成物に提供するように存在する。ポリマー（ i ）、（ ii ）、（ iii ）及びそれらの混合物は、潤滑油組成物中に VM 及び／又は $LOFI$ のみを含むことが必要という訳ではなく、他の VM 、例えば、未官能化オレフィンコポリマー VM 、及び、例えば、アルキルフマレート／ビニルアセテートコポリマー $LOFI$ がそれらとの組み合わせで使用可能である。例えば、本発明のヘビーデューティディーゼルエンジンは、高分子ポリマーが、約 $10 \sim 90$ 質量%の水素化スチレンーイソブレンアロックコポリマー及び約 $10 \sim 90$ 質量%の未官能化 OCP を含む混合物である潤滑油組成物で潤滑化することができる。

【0083】

金属含有又は灰形成清浄剤は、堆積物を低減又は除去するための清浄剤として及び摩擦及び腐食を低減し、エンジン寿命を長期化する酸中和剤又は錆び抑制剤としての両方として機能する。清浄剤は、一般に、長い疎水性尾を有する極性ヘッドを含む。極性ヘッドは、酸性有機化合物の金属塩を含む。その塩は、それらが、通常の又は中性の塩として記載されるケースにおいては、実質的に化学量論量の金属を含んでいてもよく、また、典型的には、 $0 \sim 80$ の全塩基価、即ち、 TBN （ $ASTM D2896$ により測定することができる）を有するであろう。多量の金属塩基の導入が、過剰量の金属化合物（例えば、酸化物又は水酸化物）を酸性ガス（例えば、二酸化炭素）と反応させることにより可能である。得られる過塩基化清浄剤は、中和された清浄剤を、金属塩基（例えば、カーボネート）ミセルの外層として含む。そのような過塩基化清浄剤は、 150 又はそれより高い TBN を有していてもよく、また、典型的には、 $250 \sim 450$ 又はそれより高い TBN を有するであろう。

【0084】

使用可能な清浄剤としては、油溶性の中性及び過塩基化スルホネート、フェナート、硫化フェナート、チオホスホネート、サリチレート及びナフテネート、及び、金属、特に、アルカリ又はアルカリ土類金属、例えば、バリウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム及びマグネシウムの、他の油溶性カルボキシレートが挙げられる。最も一般的に使用される金属は、カルシウム及びマグネシウム（その両方とも、潤滑剤中に用いられる清浄剤中に存在していてもよい）、及び、カルシウム及び／又はマグネシウムとナトリウムとの混合物である。特に有利な金属清浄剤は、 $20 \sim 450$ の TBN を有する中性及び過塩基化スルホン酸カルシウム、 $50 \sim 450$ の TBN を有する中性及び過塩基化石炭酸カルシウム及び硫化化石炭酸カルシウム、及び $20 \sim 450$ の TBN を有する中性及び過

10

20

30

40

50

塩基化サリチル酸マグネシウム又はカルシウムである。清浄剤の組み合わせが、過塩基化又は中性又はその両方のいずれであっても使用可能である。ある好ましい潤滑油組成物中においてである。

【0085】

スルホネートは、アルキル置換芳香族炭化水素、例えば、石油の分画により又は芳香族炭化水素のアルキル化により得られるもののスルホン化により典型的に得られるスルホン酸から製造することができる。その例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン、ジフェニル又はそれらのハロゲン化誘導体、例えば、クロロベンゼン、クロロトルエン又はクロロナフタレンをアルキル化することにより得られるものが挙げられる。アルキル化は、約3〜70個又はそれより多くの炭素原子を有するアルキル化剤を用いて触媒の存在下において行うことができる。アルカリールスルホネートは、通常、アルキル置換芳香族基あたり、約9〜約80個又はそれより多くの炭素原子、好ましくは約16〜約60個の炭素原子を含む。

10

油溶性スルホネート又はアルカリールスルホン酸は、金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド、カーボネート、カルボキシレート、スルフィド、ヒドロスルフィド、ニトレート、ボレート及びエーテルで中和することができる。金属化合物の量は、最終製品の所望のTBNに関し選択されるが、典型的には、化学量論的に必要とされる量の約100〜220質量%（好ましくは少なくとも125質量%）の範囲にある。

【0086】

フェノール及び硫化フェノールの金属塩は、適切な金属化合物、例えば、酸化物又は水酸化物との反応により製造され、また、中性又は過塩基化生成物は、当該技術分野においてよく知られる方法により得ることができる。硫化フェノールの製造は、フェノールを、硫黄又は硫黄含有化合物、例えば、硫化水素、モノハロゲン化硫黄又はジハロゲン化硫黄と反応させて、一般には、2モル又はそれより多くのフェノールが硫黄含有結合により結合されている化合物の混合物である生成物を形成することにより行うことができる。

20

カルボキシレート清浄剤、例えば、サリチレートは、芳香族カルボン酸を、適切な金属化合物、例えば、酸化物又は水酸化物と反応させることにより製造することができる。また、中性又は過塩基化生成物は、当該技術分野においてよく知られる方法により得ることができる。芳香族カルボン酸の芳香族基は、ヘテロ原子、例えば、窒素及び酸素を含んでいてもよい。好ましくは、その基は、炭素のみを含み；より好ましくは、その基は、6個又はそれより多くの炭素原子を含み；例えば、ベンゼンが好ましい基である。芳香族カルボン酸は、1又は2以上の芳香族基、例えば1又は2以上のベンゼン環を含んでいてもよい（縮合されているか又はアルキレン結合を介して結合されたいずれかである）。カルボン酸基は、芳香族基に直接又は間接的に結合させることができる。好ましくは、カルボン酸基は、芳香族基上の炭素原子に、例えば、ベンゼン環上の炭素原子に直接結合されている。より好ましくは、芳香族基は、また、第2官能基、例えば、ヒドロキシ基又はスルホネート基を含み、それは、芳香族基上の炭素原子に直接又は間接的に結合していてもよい。

30

【0087】

芳香族カルボン酸の好ましい例は、サリチル酸及びそれらの硫化誘導体、例えば、ヒドロカルビル置換サリチル酸及びそれらの誘導体である。例えば、ヒドロカルビル置換サリチル酸を硫化する方法は、当該技術分野における当業者に知られている。サリチル酸は、典型的には、フェノキシドのカルボキシレート化により、例えば、コルベ-シュミット法により製造され、そのようなケースにおいては、一般には、通常希釈剤中において、未カルボキシレート化フェノールとの混合状態で得られるであろう。

40

油溶性サリチル酸における好ましい置換基は、アルキル置換基である。アルキル置換サリチル酸においては、アルキル基は、有利には、5〜100個、好ましくは、9〜30個、特に14〜20個の炭素原子を含む。1個より多くのアルキル基が存在する場合、全アルキル基における平均炭素原子数は、好ましくは、適切な油溶性を確保すべく、少なくとも9である。

【0088】

50

潤滑油組成物の形成において一般的に有用な清浄剤としては、また、例えば、係属中の米国特許出願第09/180,435及び09/180,436号及び米国特許第6,153,565号及び第6,281,179号明細書に記載されたように、混合界面活性剤系、例えば、フェナート／サリチレート、スルホネート／フェナート、スルホネート／サリチレート、スルホネート／フェナート／サリチレートを用いて形成される“ハイブリッド”清浄剤が挙げられる。

驚くべきことに、吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンの運転の間に生じる酸の存在下において、ある種の清浄剤が、潤滑油中におけるススの存在による動粘度上昇の速度に有意に影響することを見い出した。具体的には、吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、ヘビーデューティディーゼルエンジンの運転時間の少なくとも10%の時間、その露点未満に冷却される排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンにおける潤滑油組成物中のススによる動粘度上昇は、1種又は2種以上の清浄剤の約50～100%がフェナート及び／又はサリチレート中性又は過塩基化清浄剤である清浄剤系を選択することにより効率的に制御することが可能であることを見い出した。フェナート中性及び過塩基化清浄剤が好ましい。好ましくは、本発明において有用な潤滑油組成物は、清浄剤の全質量をベースとして、スルホネート清浄剤含量が、約30質量%以下であらうが、好ましくは、約20質量%以下、より好ましくは、約5質量%以下である。

【0039】

添加される質量のほんの一部のみが活性成分(A. I.)を示すような、希釈剤中での、潤滑油又は添加剤濃縮物への清浄剤又は他の添加剤の添加は異常ではない。例えば、清浄剤は、“添加剤”が50%A. I. 清浄剤であるケースにおいては、同質量の希釈剤と共に添加することができる。本件明細書において使用する用語“質量%”は、清浄剤又は他の添加剤に対して用いる場合、活性成分の質量を意味する。清浄剤は、通常、ヘビーデューティディーゼルエンジンにおいて使用するために配合される潤滑油組成物の約0.5～約5質量%、好ましくは約0.8～約3.8質量%、最も好ましくは約1.2～約3質量%を構成する。分散剤は、油不溶性であり、使用の間の酸化により生じる物質をサスペンションの状態に維持し、従って、金属部品上におけるスラッジ凝集及び沈澱又は堆積が防止される。本発明において有用な分散剤としては、潤滑油に添加した際にガソリン及びディーゼルエンジン中での使用時の堆積物形成を低減するのに効果的であることが知られる窒素含有無灰(金属を含まない)分散剤が包含される。本発明の無灰分散剤は、分散される粒子と結合可能な官能基を有する油溶性ポリマー性長主鎖を含む。典型的には、そのような分散剤は、ポリマー性主鎖に、多くの場合結合基を介して、結合されるアミン、アミノアルコール又はアミド極性基を有する。無灰分散剤は、例えば、長鎖炭化水素置換モノー及びポリカルボン酸又はその無水物の油溶性塩、エステル、アミノエステル、アミド、イミド及びオキサゾリン；長鎖炭化水素のチオカルボキシレート誘導体；それらに直接結合するポリアミン基を有する長鎖脂肪族炭化水素；又は長鎖置換フェノールをホルムアルデヒド及びポリアルキレンポリアミンで縮合することにより形成されるマンニッ縮合生成物から選択することができる。

【0040】

一般には、モノー又はジカルボン酸形成基のそれぞれが、求核基(アミン又はアミド)と反応するであらうし、また、ポリアルケニル置換カルボン酸アシル化剤における官能基数が、最終分散剤における求核基数を決定付けるであらう。本発明の分散剤のポリアルケニル基は、数平均分子量が、少なくとも約1800、好ましくは1800～3000、例えば2000～2800、より好ましくは約2100～2500、及び最も好ましくは約2200～約2400である。分散剤のその分子量は、一般には、ポリアルケニル基の分子量の観点から表され、なぜなら、分散剤の正確な分子量範囲は、分散剤を誘導するために使用するポリマーのタイプ、官能基数、及び使用される求核基のタイプを含む種々のパラメーターに依存するからである。

本発明の分散剤が誘導され得るポリアルケニル基は、分子量分布が狭いもの(MWD)であり、また、質量平均分子量(Mw)の数平均分子量(Mn)に対する比により測定されるような、多分散性として言及される。具体的には、本発明の分散剤が誘導されるポリマーは、 Mw/Mn が、約1.5～約2.0、好ましくは約1.5～約1.9、最も好ましくは約1.6～約1.8である。

【0041】

本発明の分散剤の形成において使用される適切な炭化水素又はポリマーとしては、ホモポリマー、共重合体又は低分子炭化水素が挙げられる。そのようなポリマーの1つの群は、エチレン及び／又は式 $H_2C=CHR^1$ （式中、 R^1 は、1～26個の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖アルキル基である）を有する少なくとも1つの C_{3-28} α オレフィンのポリマーを含み、ここで、そのポリマーは、炭素-炭素不飽和、好ましくは高度の末端エチリデン不飽和を含む。好ましくは、そのようなポリマーは、エチレン及び前記式（式中、 R^1 は、1～18個、及び好ましくは1～8個、更により好ましくは1～2個の炭素原子を有するアルキルである）を有する少なくとも1つの α オレフィンの共重合体を含む。従って、有用な α オレフィンモノマー及びコモノマーとしては、例えば、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、デセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペンタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1及びそれらの混合物（例えば、プロピレンとブテン-1の混合物など）が挙げられる。そのようなポリマーの例は、プロピレンホモポリマー、ブテン-1ホモポリマー、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブテン-1コポリマー、プロピレン-ブテンコポリマーなどであり、その中において、ポリマーは、少なくとも幾らかの末端及び／又は内部不飽和を含む。好ましいポリマーは、エチレン及びプロピレンの不飽和コポリマー及びエチレン及びブテン-1の不飽和コポリマーである。本発明の共重合体は、少量、例えば、0.5～5モル%の C_{4-18} 非共役ジオレフィンコモノマーを含んでいてもよい。しかしながら、本発明のポリマーが、 α オレフィンホモポリマー、 α オレフィンコモノマーの共重合体、及びエチレン及び α オレフィンコモノマーの共重合体のみを含むのが好ましい。本発明において使用されるポリマーのエチレンモル含量は、好ましくは、0～80%、より好ましくは0～60%の範囲にある。プロピレン及び／又はブテン-1をコモノマーとしてエチレンと共に使用する場合、そのようなコポリマーのエチレン含量は、最も好ましくは、15～50%であるが、エチレン含量は、それより高くても又は低くてもよい。

【0042】

これらのポリマーの製造は、 α オレフィンモノマー、又は α オレフィンモノマーの混合物、又はエチレン及び少なくとも1種の C_{3-28} α オレフィンモノマーを含む混合物を、少なくとも1種のメタロセン（例えば、シクロペンタジエニル-遷移金属化合物）及びアルモキサン(alumoxane)化合物を含む触媒系の存在下で重合することにより行うことができる。この方法を用いて、ポリマー鎖の95%又はそれより多くが、末端エチリデンタイプの不飽和を有するポリマーを提供することができる。末端エチリデン不飽和を示すポリマー鎖の割合は、FTIRスペクトル分析、滴定又は C^{13} NMRにより測定することができる。この後者のタイプの共重合体は、式 $POLY-C(R^1)=CH_2$ （式中、 R^1 は、 C_{1-28} アルキル、好ましくは C_{1-18} アルキル、より好ましくは C_{1-8} アルキル、及び最も好ましくは C_{1-2} アルキル（例えば、メチル又はエチル）であり、また、POLYは、ポリマー鎖を表す）により特徴付けることができる。 R^1 アルキル基の鎖長は、重合において使用するために選択されるコモノマーに依存して変動するであろう。最小量のポリマー鎖は、末端エチニル、即ち、ビニル、不飽和、即ち $POLY-CH=CH_2$ を含んでいてもよく、また、ポリマーの一部が、内部モノ不飽和、例えば、 $POLY-CH=CH(R^1)$ （式中、 R^1 は、上記で定義したとおりである）を含んでいてもよい。これらの末端不飽和共重合体は、既知のメタロセン化学により製造することができ、また、米国特許第5,498,809号；第5,663,130号；第5,705,577号；第5,814,715号；第6,022,929号；及び第6,030

、 930号明細書に記載されたように製造することができる。

【0043】

他の有用なクラスのポリマーは、イソブテン及びスチレンなどのカチオン重合により製造されるポリマーである。このクラスからの通常のポリマーとしては、ルイス酸触媒、例えば、三塩化アルミニウム又は三弗化ホウ素の存在下において、約35～約75質量%のブテン含量及び約30～約60質量%のイソブテン含量を有するC₄精製ストリームを重合することにより得られるポリイソブテンが挙げられる。ポリイソブテンを製造するのに好ましいモノマー源は、石油供給ストリーム、例えば、ラフィネートIIである。これらの供給原料は、当該技術分野において、例えば、米国特許第4,952,739号明細書中に開示されている。ポリイソブチレンが、本発明の最も好ましい主鎖であり、なぜなら、それが、ブテンストリームのカチオン重合により（例えば、AlCl₃又はBF₃触媒を用いて）容易に得られるからである。そのようなポリイソブチレンは、一般には、ポリマー鎖に沿って位置する、ポリマー鎖あたりエチレン系二重結合同1つの量で残留不飽和を含む。好ましい実施態様では、純粋なイソブチレンストリーム又はラフィネートIストリームから製造されるポリイソブチレンを用いて、末端ビニリデンオレフィンを含む反応性イソブチレンポリマーを製造する。好ましくは、高反応性ポリイソブチレン（HR-PIB）と称されるこれらのポリマーは、末端ビニリデン含量が、少なくとも65%、例えば、70%、より好ましくは、少なくとも80%、最も好ましくは、少なくとも85%である。そのようなポリマーの製造は、例えば、米国特許第4,152,499号明細書に記載されている。HR-PIBは、既知であり、また、商品名GILISSOPAL（商標）（BASF製）及びULTEALVIS（商品名）（BP-Amoco製造）の下に商業的に入手可能である。

10

20

【0044】

使用可能なポリイソブチレンポリマーは、一般には、約1800～3000の炭化水素鎖をベースとする。ポリイソブチレンを製造する方法は既知である。ポリイソブチレンは、ハロゲン化（例えば、塩素化）、熱“エン”反応により、又は、触媒（例えば、ペルオキシド）を用いる遊離基グラフト化により、以下のように官能化することができる。炭化水素又はポリマー主鎖は、例えば、カルボン酸生成基（好ましくは酸又は無水物基）を、ポリマー又は炭化水素鎖上の炭素-炭素不飽和の部位に選択的に用いることにより、又は、上記3方法のいずれか又はそれらの任意の順での組み合わせにより鎖に沿ってランダムに用いることにより官能化することができる。ポリマー性炭化水素を不飽和カルボン酸、無水物又はエステルと反応させる方法、及び、そのような化合物からの誘導体の製造は、米国特許第3,087,936号；第3,172,892号；第3,215,707号；第3,231,587号；第3,272,746号；第3,275,554号；第3,381,022号；第3,442,808号；第3,565,804号；第3,912,764号；第4,110,349号；第4,234,435号；第5,777,025号；第5,891,953号明細書；並びにEP 0 382 450 B1；CA-1,335,895；及びGB-A-1,440,219に開示されている。ポリマー又は炭化水素の官能化は、例えば、カルボン酸生成基（好ましくは酸又は無水物）と、ポリマー又は炭化水素とを、官能基又は薬剤、即ち、酸、無水物、エステル基などが、ポリマー又は炭化水素鎖上の主に炭素-炭素不飽和部位に付加される条件下で、ハロゲン補助官能化（例えば塩素化）方法又は熱“エン”反応により反応させることにより行うことができる。

30

40

【0045】

選択的官能化は、塩素又は臭素を不飽和αオレフィンポリマーに対して60～250℃、好ましくは110～160℃、例えば120～140℃で、約0.5～10時間、好ましくは1～7時間通過させることにより、該ポリマーをハロゲン化、例えば塩素化又は臭素化して、ポリマー又は炭化水素の質量をベースとして塩素含量又は臭素含量が約1～8質量%、好ましくは3～7質量%のものにすることにより達成することができる。ハロゲン化したポリマー又は炭化水素（これ以降“主鎖”と称する）は、その後、所定数の官能基

50

を主鎖に付加可能な、十分なモノ不飽和反応剤、例えばモノ不飽和カルボン酸反応剤との反応を、100～250℃、通常、約180～235℃で、約0.5～10時間、例えば、3～8時間、得られる生成物が所望のモル数のモノ不飽和カルボン酸反応剤をハロゲン化主鎖1モルあたりに含むように行う。あるいはまた、主鎖及びモノ不飽和カルボン酸反応剤を、塩素を熱材料に添加しながら混合及び加熱する。

【0046】

塩素化は、通常、出発オレフィンポリマーのモノ不飽和官能化反応剤との反応性を高める助けとなるが、それは、本発明に使用することが意図される幾らかのポリマー又は炭化水素、特に、高末端結合含量及び反応性を有する好ましいポリマー又は炭化水素については不要である。従って、好ましくは、主鎖及びモノ不飽和官能化反応剤、例えば、カルボン酸反応剤を高温で接触させて、初期熱“エン”反応を生じさせる。エン反応は既知である。

10

炭化水素又はポリマー主鎖は、種々の方法による、ポリマー鎖に沿った官能基のランダム結合により官能化することができる。例えば、溶液又は固体形態のポリマーは、モノ不飽和カルボン酸反応剤を用いて、上述したように、ラジカルイニシエーターの存在下でグラフト化することができる。溶液中において行う場合、グラフト化は、約100～260℃、好ましくは120～240℃の高温で行う。好ましくは遊離ラジカル開始グラフト化は、初期全鉱物潤滑油溶液をベースとして、例えば1～50質量%、好ましくは5～30質量%のポリマーを含む該油溶液中において達成されるであろう。

【0047】

使用可能な遊離ラジカルイニシエーターは、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド及びアソ系化合物であり、好ましくは、約100℃より高い沸点を有し、かつ、グラフト温度範囲内で熱的に分解されて、遊離ラジカルを提供するものである。これらの遊離ラジカルイニシエーターの典型例は、アソブチロニトリル、2,5-ジメチルヘキサ-3-エン-2,5-ビス-7-ヒドロキシヘプテルペルオキシド及びジクメンペルオキシドである。イニシエーターは、使用する場合、典型的には、反応混合物溶液の質量をベースとして、0.005～1質量%の量で使用する。典型的には、前述のモノ不飽和カルボン酸反応剤材料と遊離ラジカルイニシエーターを、約1.0:1～30:1、好ましくは3:1～6:1の質量比範囲で使用する。グラフト化は、好ましくは、不活性雰囲気内において、例えば、窒素ブランケットング下で行うのがよい。得られるグラフト化ポリマーは、ポリマー鎖に沿ってランダムに結合されたカルボン酸（又はエステル又は無水物）基を有することにより特徴付けられ；当然のことながら、幾らかのポリマー鎖が未グラフト化状態のままであると理解される。上記遊離ラジカルグラフト化は、本発明の他のポリマー及び炭化水素について使用することができる。

20

30

【0048】

主鎖を官能化するために使用される好ましいモノ不飽和反応剤は、以下の(i)～(iv)を含む、モノ及びジカルボン酸材料、即ち、酸、無水物又は酸エステル材料を含む：

(i) モノ不飽和C₄-₁₀ジカルボン酸であって、(a)カルボキシル基がビニルであり（即ち、隣接炭素原子上に位置する）、かつ、(b)該隣接炭素原子の少なくとも1つ、好ましくは両方が、該モノ不飽和の一部であるもの；

40

(ii) 前記(i)の誘導体、例えば、(i)の無水物又はC₁-₅アルコール誘導性モノ又はジエステル；

(iii) モノ不飽和C₃-₁₀モノカルボン酸であって、炭素-炭素二重結合が、カルボキシル基と共役しており、即ち、構造-C=C-CO-を含むもの；及び

(iv) 前記(iii)の誘導体、例えば、(iii)のC₁-₅アルコール誘導性モノ又はジエステル。モノ不飽和カルボン酸材料(i)～(iv)の混合物を、また、使用することができる。主鎖との反応の際、モノ不飽和カルボン酸反応剤のモノ不飽和が飽和となる。従って、例えば、マレイン酸無水物は、主鎖置換コハク酸無水物となり、また、アクリル酸は、主鎖置換プロピオン酸となる。そのようなモノ不飽和カルボン酸反応剤の典型例は、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、クロロマレイン酸、ク

50

ロロマレイン酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、及び前述したものの低級アルキル（例えば $C_1 - 4$ アルキル）酸エステル、例えば、メチルマレエート、エチルフマレート及びメチルフマレートである。

【0049】

所望の官能性を提供するため、モノ不飽和カルボン酸反応剤、好ましくはマレイン酸無水物を、典型的には、ポリマー又は炭化水素のモルをベースとして等量～約100質量％超、好ましくは5～50質量％超の量で使用するのである。未反応の過剰モノ不飽和カルボン酸反応剤は、必要であれば最終分散剤製品から、例えばストリッピングにより、通常は、減圧下で除去することができる。

官能化油溶性ポリマー性炭化水素主鎖を、その後、窒素含有求核試薬、例えばアミン、アミノアルコール、アミド又はこれらの混合物で誘導して、対応誘導体を形成する。アミン化合物が好ましい。官能化ポリマーの誘導に有用なアミン化合物は、少なくとも1つのアミンを含み、また1又は2以上の更なるアミン又は他の反応性又は極性基を含み得る。これらのアミンは、ヒドロカルビルアミンであり得、また、主要ヒドロカルビルアミン（ヒドロカルビル基が他の基、例えばヒドロキシル基、アルコキシル基、アミド基、ニトリル、イミダゾリン基などを含む）であり得る。特に有用なアミン化合物は、モノ及びポリアミン、例えば分子あたりの窒素原子数が約1～12、例えば3～12、好ましくは3～9、最も好ましくは約6～約7で、全炭素原子数が約2～60、例えば2～40（例えば3～20）のポリアルケン及びポリオキシアルキレンポリアミンである。有利には、アミン化合物混合物、例えばアルキレンジハライドとアンモニアの反応生成物を使用してよい。好ましいアミンは脂肪族飽和アミンであり、例えば1, 2-ジアミノエタン；1, 3-ジアミノプロパン；1, 4-ジアミノブタン；1, 6-ジアミノヘキサン；ポリエチレンアミン、例えばジエチレントリアミン；トリエチレンテトラミン；テトラエチレンペンタミン；及びポリプロピレンアミン、例えば1, 2-プロピレンジアミン；及びジ-（1, 2-プロピレン）トリアミンである。PAMとして知られるそのようなポリアミン混合物は商業的に入手できる。特に好ましいポリアミン混合物はPAM生成物からの軽質部（light end）の蒸留で誘導した混合物である。“ヘビー”PAM、即ちHPAMとして既知の、得られる混合物も商業的に入手できる。両PAM及び／又はHPAMの特性及び属性は、例えば米国特許第4, 938, 881；4, 927, 551；5, 230, 714；5, 241, 003；5, 565, 128；5, 756, 431；5, 792, 730；及び5, 854, 186号に記載されている。

【0050】

他の有用なアミン化合物としては、脂環式ジアミン、例えば1, 4-ジ（アミノメチル）シクロヘキサン及びヘテロ環式窒素化合物、例えばイミダゾリンが挙げられる。他の有用なクラスのアミンは、米国特許第4, 857, 217号；第4, 956, 107号；第4, 968, 275号；及び第5, 229, 022号明細書に開示されたポリアミド及び関連アミドアミンである。また、米国特許第4, 102, 798号；第4, 113, 639号；第4, 116, 876号明細書及びUK 989, 409に開示されたトリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン（TAM）が有用である。デンドリマー（dendrimer）、星型アミン及びくし型アミンを、また、使用することができる。同様に、米国特許第5, 053, 152号明細書に記載されたような縮合アミンを使用してよい。官能化されたポリマーとアミン化合物は、例えば、米国特許第4, 234, 435号及び第5, 229, 022号明細書及びEP-A-208, 560に記載されたように従来の技術を用いて反応させる。

好ましい分散剤組成物は、少なくとも1つのポリアルケニルスクシンイミドを含むものであり、それは、約0.65～約1.25、好ましくは約0.8～約1.1、最も好ましくは約0.9～約1のカップリング比（coupling ratio）を有するポリアミン（PAM）及びポリアルケニル置換コハク酸無水物（例えば、PIBSA）の反応生成物である。本願明細書において、“カップリング比”は、PIBSA中におけるスクシニル基数の、ポリアミン反応剤中における第1級アミン基数に対する比として定義すること

10

20

30

40

50

ができる。

【0051】

他のクラスの高分子無灰分散剤は、マンニツヒ塩基縮合生成物を含む。一般的に、これらの生成物の製造は、約1モルの長鎖アルキル置換モノ及びポリヒドロキシベンゼンと約1～2.5モルのカルボニル化合物（例えばホルムアルデヒド及びパラホルムアルデヒド）及び約0.5～2モルのポリアルキレンポリアミンとを、例えば、米国特許第3,442,808号明細書に記載されたように縮合させることにより行う。そのようなマンニツヒ塩基縮合生成物は、ベンゼン基上における置換基としてメタロセン触媒重合のポリマー生成物を含んでいてもよく、又は、米国特許第3,442,808号明細書に記載されたものと同様の手段でコハク酸無水物上に置換されたそのようなポリマーを含む化合物と反応させてもよい。メタロセン触媒系を用いて合成した官能化及び／又は誘導体化オレフィンポリマーの例は、上記文献中に記載されている。

10

本発明の分散剤は、好ましくは、非ポリマー性（例えばモノ又はビスースクシンイミド）である。

【0052】

好ましい分散剤は、約50質量%より多くの窒素が非塩基性のものである。窒素含有分散剤の通常の塩基性窒素は、窒素含有分散剤と所謂“キャッピング剤”とを反応させることにより非塩基性にする事ができる。慣習的に、窒素含有分散剤をキャップして、エンジン中において使用するニトリルシール上におけるそのような分散剤の悪影響を低減することができ。種々のキャッピング剤及び方法が知られている。窒素含有分散剤及び互変異性アセトアセテート（例えばエチルアセトアセテート（EAA））の反応は、例えば、米国特許第4,839,071号；第4,839,072号；及び第4,579,675号明細書に記載されている。窒素含有分散剤及びホルマリン及び／又はギ酸の反応は、例えば、米国特許第3,185,704号明細書に記載されている。エポキシドでの窒素含有分散剤のキャッピングは、例えば、米国特許第3,267,704号；第3,373,021号；及び第3,373,111号明細書に記載されている。窒素含有分散剤及び他の既知のキャッピング剤の反応生成物は、米国特許第3,366,569号（アクリロニトリル）；第4,636,322号及び第4,663,064号（グリコール酸）；第4,612,132号；第5,334,321号；第5,356,552号；第5,716,912号；第5,849,676号；第5,861,363号（カーボネート、例えばエチレンカーボネート）；第4,686,054号（マレイン酸無水物又はコハク酸無水物）；第3,254,025号；第3,087,963号（ホウ素）に記載されている。前述のリストは排他的なものではなく、窒素含有分散剤をキャッピングする他の方法が当該技術分野における当業者に知られている。

20

30

【0053】

凝縮モード（condensing mode）で作動するEGR系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンの使用の際に生じるスス及び酸の存在下で潤滑油の動粘度が上昇する速度を低減することを目的として、約50質量%より多くの窒素が、ホルマリン、ギ酸、エポキシド及び互変異性アセトアセテート（例えばエチルアセトアセテート）との反応により非塩基性にされる窒素含有分散剤が好ましい。

40

更なる添加剤を本発明の組成物中に導入して、特定の性能要件を満足なものとすることができ。本発明の潤滑油組成物中に含ませることができる添加剤の例は、金属錆び抑制剤、粘度指数改良剤（ポリマー i 、 ii 及び／又は iii 以外）、腐食抑制剤、酸化抑制剤、摩擦改良剤、消泡剤、耐摩耗剤及び流動点降下剤（ポリマー iii 以外）である。幾つかは、以下において更に詳細に記載する。

【0054】

ジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩を耐摩耗剤及び酸化防止剤として使用することが多い。その金属は、アルカリ又はアルカリ土類金属、又はアルミニウム、鉛、錫、モリブデン、マンガ、ニッケル又は銅であってもよい。その亜鉛塩は、最も一般的には、潤滑油中において、潤滑油組成物の全質量をベースとして、0.1～10質量%、好ましくは0

50

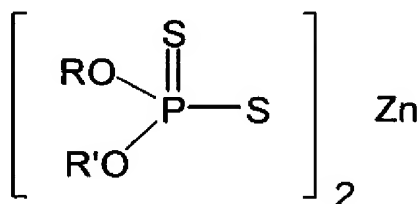
2～2質量%の量で使用する。それらの製造は、既知の技術に従って、最初に、通常は1又はそれより多くのアルコール又はフェノールと P_2S_5 との反応によりジヒドロカルビルジチオリン酸（DDPA）を形成し、次いで、形成したDDPAを亜鉛化合物で中和することにより行うことができる。例えば、ジチオリン酸は、第1級及び第2級アルコールの混合物を反応させることにより製造することができる。あるいはまた、一方におけるヒドロカルビル基が性質上完全に第2級であり、他方におけるヒドロカルビル基が性質上完全に第1級であるジチオリン酸を複数製造することができる。亜鉛塩を製造するために、塩基性又は中性亜鉛化合物を用いることができるが、その酸化物、ヒドロキシド及びカーボネートが最も一般的に使用される。商業的な添加剤は、中和反応において塩基性亜鉛化合物が過剰に使用されているため、過剰な亜鉛を含む場合が多い。

10

【0055】

好ましいジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛は、ジヒドロカルビルジチオリン酸の油溶性塩であり、また、以下の式により表すことができる：

【化1】



20

（式中、R及びR'は、同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～18、好ましくは2～12のヒドロカルビル基であり得、アルキル、アルケニル、アリール、アリールアルキル、アルカリール及び脂環式基を含む）。

【0056】

R及びR'基として特に好ましいものは、2～8個の炭素原子を有するアルキル基である。従って、その基は、例えば、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、アミル、n-ヘキシル、i-ヘキシル、n-オクチル、デシル、ドデシル、オクタデシル、2-エチルヘキシル、フェニル、ブチルフェニル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、フロベニル、ブテニルであってもよい。油溶性とするために、そのジチオリン酸中の全炭素原子数（即ち、R及びR'）は、一般に、約5又はそれより高くであらう。ジヒドロカルビルジチオリン酸亜鉛は、従って、ジアルキルジチオリン酸亜鉛を含み得る。本発明は、特に、約0.02～約0.12質量%、好ましくは約0.03～約0.10質量%のリンレベルを有する潤滑剤組成物について使用する際に有用であり得る。より好ましくは、潤滑油組成物のリンレベルは、約0.08質量%又は未満、例えば、約0.05～約0.08質量%であらう。

30

【0057】

酸化抑制剤又は酸化防止剤は、鉱油が使用中に劣化する傾向を低減する。酸化的劣化は、潤滑剤中におけるスラッジ、金属表面におけるワニス様堆積物、及び粘度上昇により明らかとなり得る。そのような酸化抑制剤としては、ヒンダードフェノール、 C_{5-12} アルキル側鎖を有するアルキルフェノールチオエステル、アルカリ土類金属塩、硫化カルシウムノニルフェノール、油溶性フェナート及び硫化フェナート、ホスホ硫化又は硫化炭化水素又はエステル、亜リン酸エステル、金属チオカルバメート、米国特許第4,867,890号明細書に記載されたような油溶性銅化合物、及びモリブデン含有化合物が挙げられる。

40

窒素に直接結合する少なくとも2つの芳香族基を有する芳香族アミンは、酸化防止のために使用されることが多い、他のクラスの化合物を構成する。これらの材料は少量で使用するができるが、本発明の好ましい態様では、これらの化合物を含まない。それらは、好ましくは、ほんの少量、即ち、0.4質量%までの量で使用され、又はより好ましくは

50

、全体的に、その組成物の他の成分由来の不純物として生じ得る以外のものを避ける。

【0058】

1つのアミン窒素に直接結合する少なくとも2つの芳香族基を有する典型的な油溶性芳香族アミンは、6～16個の炭素原子を含む。そのアミンは、2つより多くの芳香族基を含んでいてもよい。2つの芳香族基が共有結合により又は原子又は基（例えば、酸素又は硫黄原子、又は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 又はアルキレン基）により結合されており、また、2つが1つのアミン窒素に直接結合している、全部で少なくとも3つの芳香族基を有する化合物が、また、窒素原子に直接結合する少なくとも2つの芳香族基を有する芳香族アミンと考えられる。芳香環は、典型的には、アルキル、シクロアルキル、アルコキシ、アリーロキシ、アシル、アシルアミノ、ヒドロキシ、及び窒素原子から選ばれる1又は2以上の置換基により置換されている。1つのアミン窒素に直接結合する少なくとも2つの芳香族基を有するそのような油溶性芳香族アミンの量は、好ましくは、0.4質量%活性成分を超えないべきである。

10

【0059】

適切な粘度改良剤の典型例は、ポリイソブチレン、エチレン及びプロピレンのコポリマー、ポリメタクリレート、メタクリレートコポリマー、不飽和ジカルボン酸及びビニル化合物のコポリマー、スチレン及びアクリル酸エステルの共重合体、スチレン/イソブレン、スチレン/ブタジエン及びイソブレン/ブタジエンの部分水素化コポリマー、並びにブタジエン及びイソブレンの部分水素化ホモポリマーである。

最終的な油の他の成分と相溶性である摩擦改良剤及び燃料経済用添加剤を、また、含ませることができる。そのような材料の例としては、高級脂肪酸のグリセリルモノエステル、例えば、グリセリルモノオレート；長鎖ポリカルボン酸とジオールのエステル、例えば、二量体化不飽和脂肪酸のブタンジオールエステル；オキサゾリン化合物；アルコキシ化アルキル置換モノアミン、ジアミン及びアルキルエーテルアミン、例えば、エトキシ化牛脂アミン及びエトキシ化牛脂エーテルアミンが挙げられる。好ましい潤滑油組成物は、本発明の分散剤組成物、ベースオイル、及び窒素含有摩擦改良剤を含む。

20

【0060】

他の既知の摩擦改良剤は、油溶性有機モリブデン化合物を含む。そのような有機モリブデン摩擦改良剤は、また、酸化防止性及び耐摩耗性を潤滑油組成物に付与する。そのような油溶性有機モリブデン化合物の例としては、ジチオカルバメート、ジチオホスフェート、ジチオホスフィネート、キサンテート、チオキサンテート、スルフィドなど、及びそれらの混合物が挙げられる。特に好ましいものは、モリブデンのジチオカルバメート、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサンテート及びアルキルチオキサンテートである。また、モリブデン化合物は、酸性モリブデン化合物であってもよい。これらの化合物は、ASTM試験D-664又はD-2896滴定手段により測定されるように、塩基性窒素化合物と反応するであろうし、また、典型的には、6価である。例としては、モリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム及び他のアルカリ金属のモリブデン酸塩、及び他のモリブデン酸塩、例えば、モリブデン酸水素ナトリウム、 MoOCl_4 、 MoO_2Br_2 、 $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_6$ 、三酸化モリブデン又は類似の酸性モリブデン化合物が挙げられる。

30

40

【0061】

モリブデン化合物のうち、本発明の組成物において有用なものは、式 $\text{Mo}(\text{ROCS}_2)_4$ 及び $\text{Mo}(\text{RS}_2)_4$ （式中、Rは、アルキル、アリール、アラキル及びアルコキシアルキルからなる群より選ばれる有機基であり、一般に、炭素原子数が1～30、好ましくは2～12であり、最も好ましくは炭素原子数が2～12のアルキルである）の有機モリブデン化合物である。特に好ましいものは、ジアルキルジチオカルバミン酸モリブデンである。

本発明の潤滑油組成物中において有用な、他の群の有機モリブデン化合物は、三核モリブデン化合物であり、特に、式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ の化合物及びそれらの混合物であり、式中、Lは、独立して、化合物が該油中に溶解性又は分散性となるのに十分な数の炭素原

50

子を有する有機基を有する選択されたリガンドであり、 n は1～4であり、 k は4～7で変動し、 Q は、中性電子供与化合物、例えば水、アミン、アルコール、ホスフィン及びエーテルからなる群より選ばれ、かつ、 z は0～5で非化学量論値を含む。全てのリガンド有機基において存在すべき全炭素原子数は、少なくとも21、例えば少なくとも25、少なくとも30、又は少なくとも35である。

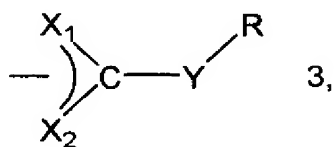
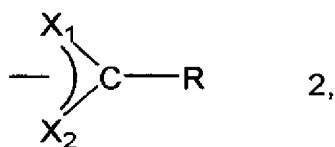
【0062】

リガンドは、独立して、

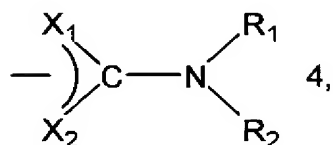
【化2】



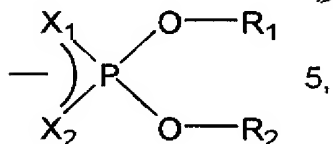
10



20



及び



30

及びそれらの混合物からなる群より選ばれ、式中、 X 、 X_1 、 X_2 及び Y は、独立して、酸素及び硫黄からなる群より選ばれ、また、式中、 R_1 、 R_2 及び R は、独立して、同一であっても異なってもよい水素及び有機基からなる群より選ばれる。好ましくは、有機基は、ヒドロカルビル基、例えば、アルキル（例えば、その中においてリガンドの残部へ結合する炭素原子が第1級又は第2級であるもの）、アリール、置換アリール及びエーテル基である。より好ましくは、各リガンドは、同一のヒドロカルビル基を有する。

40

【0063】

用語“ヒドロカルビル”は、リガンドの残部へ直接結合する炭素原子を有する置換基を示し、主には炭化水素特性のものである。そのような置換基としては次のものが挙げられる：

1. 炭化水素置換基、即ち、脂肪族（例えばアルキル又はアルケニル）、脂環式（例えばシクロアルキル又はシクロアルケニル）置換基、芳香族－、脂肪族－及び脂環式－置換芳香核など、及び環状置換基、ここで、その環は、リガンドの他の部分を介して完成する（即ち、2つの置換基が一緒になって脂環を形成する）。

2. 置換炭化水素置換基、即ち、その置換基の主なヒドロカルビル特性を変更しない非炭化水素基を含有するもの。当該技術分野における当業者は、適切な基（例えばハロ、特に

50

はクロロ及びフルオロ、アミノ、アルコキシル、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、スルホキシなど）に気づくであろう。

3. ヘテロ置換基、即ち、別の方法で炭素原子からなる鎖又は環中に存在する炭素原子以外の原子を含むが、主な炭化水素特性は保持している置換基。

【0064】

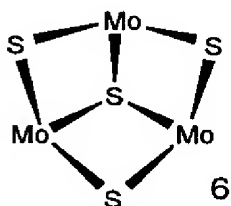
重要なことには、リガンドの有機基は、その化合物を油中に溶解性又は分散性にするのに十分な数の炭素原子を有する。例えば、各基における炭素原子数は、一般には、約1～約100、好ましくは約1～約30、及びより好ましくは約4～約20であろう。好ましいリガンドとしては、ジアルキルジチオホスフェート、アルキルキサンテート、ジアルキルジチオカルバメートが挙げられ、これらのうち、ジアルキルジチオカルバメートがより好ましい。前記官能基の2又は3以上を含む有機リガンドは、また、リガンドとして機能し、1又は2以上のコアと結合可能である。当該技術分野における当業者は、本発明の化合物の形成には、コアの電荷をバランスするのに適する電荷を有するリガンドの選択が必要であることを理解するであろう。

10

【0065】

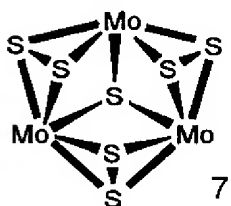
式 $\text{Mo}_3\text{S}_k\text{L}_n\text{Q}_z$ を有する化合物は、アニオン性リガンドに囲まれているカチオン性コアを有し、例えば

【化8】



20

及び



30

の構造により表され、それは、+4の実効電荷を有する。従って、これらのコアを可溶化するためには、リガンド全体の全電荷が-4でなければならない。4つのモノアニオン性リガンドが好ましい。理論に拘束される訳ではないが、2又は3以上の三核コアが、1又は2以上のリガンドにより結合又は相互接続 (interconnect) していてもよく、そのリガンドは、多座のものであってもよいと考えられる。そのような構造は、本発明の範囲内にある。これは、単一コアへの複数の接続を有する多座リガンドのケースを含む。酸素及び/又はセレンが、コア中の硫黄に代えて置換されていてもよいと考えられる。

40

【0066】

油溶性又は油分散性三核モリブデン化合物は、適切な液体/溶剤中において、モリブデン源、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (式中、 n は0～2で変動し、非化学量論値を含む) を、適切なリガンド源、例えばテトラアルキルチウラムジスルフィドと反応させることにより製造することができる。他の油溶性又は油分散性三核モリブデン化合物は、適切な溶剤中における、モリブデン源、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{S}_{13} \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ 、リガンド源、例えばテトラアルキルチウラムジスルフィド、ジアルキルジチオカルバメート又はジアルキルジチオホスフェート、及び硫黄除去剤 (α-sulfur

50

abstracting agent)、例えばシアン化物イオン、亜硫酸イオン又は置換ホスフィンの反応の間に形成され得る。あるいはまた、三核モリブデン硫黄ハライド塩、例えば $[M']_2 [Mo_3 S_7 A_6]$ (式中、 M' は対イオンであり、 A はハロゲン、例えば Cl 、 Br 又は I である) が、リガンド源、例えば、ジアルキルジチオカルバメート又はジアルキルジチオホスフェートと適切な液体/溶剤中において反応して、油溶性又は油分散性三核モリブデン化合物を形成し得る。適切な液体/溶剤は、例えば、水性又は有機物であってもよい。

【0067】

化合物の油溶性又は油分散性は、リガンド有機基中の炭素原子数により影響を受け得る。本発明の化合物中において、少なくとも21個の全炭素原子が、全リガンド有機基中に存在すべきである。好ましくは、選ばれるリガンド源の有機基中の炭素原子数は、化合物を潤滑油組成物に溶解性又は分散性とするのに十分なものである。

本件明細書において使用する用語“油溶性”又は“油分散性”は、必ずしも、化合物又は添加剤が油中に全ての割合で可溶性、溶解性、混和性、又は懸濁可能であることを示す訳ではない。しかしながら、これらの用語は、それらが、例えば、油が使用される環境下において発揮されることが意図される作用をもたらすのに十分な程度まで油中に溶解性又は安定分散性であることを意味する。更に、他の添加剤の更なる導入により、また、所望なら、特定の添加剤を更に高いレベルで導入することが可能となる。

モリブデン化合物は、好ましくは、有機モリブデン化合物である。更に、モリブデン化合物は、好ましくは、ジチオカルバミン酸モリブデン ($MODTC$)、ジチオリン酸モリブデン、ジチオホスフィン酸モリブデン、キサントゲン酸モリブデン、チオキサントゲン酸モリブデン、硫化モリブデン及びこれらの混合物からなる群より選ばれる。最も好ましくは、モリブデン化合物は、ジチオカルバミン酸モリブデンとして存在する。モリブデン化合物は、また、三核モリブデン化合物であってもよい。

【0068】

粘度指数改良剤分散剤は、粘度指数改良剤として及び分散剤としての双方として機能する。粘度指数改良剤分散剤の例としては、アミン、例えば、ポリアミンと、ヒドロカルビル置換モノ又はジカルボン酸 (その中において、ヒドロカルビル置換基が粘度指数改良特性を化合物に付与するのに十分な長さの鎖を含む) との反応生成物が挙げられる。一般には、粘度指数改良剤分散剤は、例えば、ビニルアルコール又は $C_3 - 10$ 不飽和モノカルボン酸又は $C_4 - 10$ ジカルボン酸の $C_4 - 24$ 不飽和エステルと不飽和窒素含有モノマー (炭素原子数4~20) とのポリマー; $C_2 - 10$ オレフィンと、アミン、ヒドロキシアミン又はアルコールで中和された不飽和 $C_3 - 10$ モノ又はジカルボン酸とのポリマー; 又は、エチレンと、更に、 $C_4 - 20$ 不飽和窒素含有モノマーをその上にグラフト化させる工程が又は、不飽和酸をポリマー主鎖上にグラフト化し、次いで、グラフト化した酸のカルボン酸基とアミン、ヒドロキシアミン又はアルコールとを反応させる工程のいずれかにより反応させた $C_3 - 20$ オレフィンとのポリマーであってもよい。好ましい潤滑油組成物は、本発明の分散剤組成物、ベースオイル、粘度指数改良剤分散剤を含む。

【0069】

流動点降下剤 (潤滑油流動性改良剤 ($LOFI$) としても知られる) は、その流体が流動するであろう又は注入可能である最小温度を低減する。そのような添加剤はよく知られている。流体の低温流動性を改良するこれらの添加剤の例は、 $C_8 - 18$ ジアルキルフマレート/ビニルアセテートコポリマー、及びポリメタクリレートである。泡調節は、ポリシロキサンタイプの消泡剤、例えば、シリコンオイル又はポリジメチルシロキサンにより行うことができる。

上記添加剤の数種は、複数の作用をもたらし得; 従って、例えば、単一の添加剤が、分散剤-酸化抑制剤として作用し得る。このアプローチはよく知られており、更なる説明は不要であろう。

【0070】

本発明においては、ブレンドの粘度を安定に保持するための添加剤を含ませることが必要

であるかもしれない。従って、極性基含有添加剤により、前混合段階において適切な低粘度が達成されるが、数種の組成物では、長期貯蔵により粘度が上昇することが知られている。この粘度上昇を制御するのに効果的な添加剤としては、先に記載した無灰分散剤の製造において使用するモノ又はジカルボン酸又は無水物との反応により官能化された長鎖炭化水素が挙げられる。

潤滑油組成物が1又は2以上の上記添加剤を含む場合、各添加剤は、典型的には、添加剤がその所望の機能を発揮することを可能にする量でベースオイル中にブレンドされる。そのような添加剤がクランクケース潤滑油中において使用される場合の典型的な有効量を後述する。記載した全ての値は、質量%活性成分として記載する。

【0071】

添加剤	質量% (広範)	質量% (好適)
金属清浄剤	0.1~15	0.2~9
腐食抑制剤	0~5	0~1.5
ジヒト [*] ロカルビ [*] ルジチオリン酸金属塩	0.1~6	0.1~4
酸化防止剤	0~5	0.01~2
流動点降下剤	0.01~5	0.01~1.5
消泡剤	0~5	0.001~0.15
補助的耐摩耗剤	0~1.0	0~0.5
摩擦改良剤	0~5	0~1.5
粘度改良剤	0.01~10	0.25~3
ベースストック	残部	残部

10

20

30

【0072】

好ましくは、十分に配合された潤滑油組成物（潤滑粘度を有する油＋全添加剤）のNOack揮発度は、12以下、例えば10以下、好ましくは8以下であろう。

添加剤を含む添加剤濃縮物（添加剤パッケージと称される場合がある）1又は2以上を製造することが望ましいが必須ではなく、それにより、数種の添加剤を油に同時に添加して、潤滑油組成物を製造することが可能となる。

最終組成物では、5~25質量%、好ましくは5~18質量%、典型的には10~15質量%の濃縮物を使用してもよく、残部は、潤滑粘度を有する油である。

本発明は、以下の実施例を参照することにより更に理解されるであろうが、その中にあって、全ての部は、他に記載のない限り質量部であり、それは、本発明の好ましい態様を含む。

40

【0073】

【実施例】

組成物がスス誘導性粘度上昇を制御する能力、及び従って、組成物がススをサスペンションで維持する能力は、テーブル試験、例えば本願明細書に記載の試験方法を用いて測定することができる。ベースオイル及び添加剤成分をブレンドして、配合油を提供した。カーボンブラックパウダーを、その後、配合油に添加した。カーボンブラック分散液の100℃での動粘度を、ASTM D445に記載された試験方法を用いて測定した。

本発明の利点を証明するため、カーボンブラック処理した潤滑油の動粘度上昇について、96%硫酸が存在する場合と不在の場合とを比較した。酸（1質量%の96%硫酸）を添

50

加することにより、縮合モードで操作するEGR系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジン中における状態をシミュレートした。後述する試験においては、3質量%のカーボンブラックの添加を、分散剤、清浄剤（石炭酸カルシウム及びスルホン酸カルシウム）、酸化防止剤、耐摩耗剤（ZDDP）及び消泡剤及び商業的ポリマー性粘度改良剤を後述するように含む商業的清浄剤抑制剤（DI）パッケージを配合した潤滑油組成物に対して行った。

【0074】

SV151は、Infineum USA L. P. から入手可能なスチレン/ジエンコポリマーである。ACRYLOID 954は、Rohmax USA Inc. から入手可能な多機能性ポリメタクリレート粘度改良剤である。HITEC 5777及びPA1160は、Ethyl Corporation及びDutch Staatsen Mineralenからそれぞれ商業的に入手可能な多官能性OCP粘度改良剤である。それぞれ本発明の範囲内にある、これらの粘度改良剤を含む配合油の性能を、従来の非多官能性OCPコポリマー（PTN8011、ORONITEから入手可能、Chevron Texaco系列）を含む配合物のものと比較した。配合物のそれぞれにおいて、粘度改良剤の量は、潤滑油組成物が、ASTM D445試験方法により規定される15W40グレード油（12.5～16.5cStの初期kv）とされるように調節した。比較結果を以下の表1に記載した。

【0075】

【表1】

10

20

表 1

例(No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
DIバツケージ (質量%)	19.6	19.6	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25	16.25
SV151 (質量%)	14.0		14.0								
PTN8011 (質量%)		5.6		5.6	5.6						
ACRYLOID954 (質量%)						6.0	6.0				
HITEC5777 (質量%)								6.0	6.0		
PA1160 (質量%)										6.0	6.0
ベース油 1* (質量%)		74.6		78.15		77.75		77.75		77.75	
ベース油 2** (質量%)	66.4		69.75		78.15		77.75		77.75		77.75
CB kV (100°C)(cst)	25.79	37.00	24.46	19.20	19.82	34.67	37.96	17.91	20.59	18.55	21.28
CB酸 kV (100°C)(cst)	28.14	324.00	46.12	293.3	211.1	42.25	43.92	61.84	23.92	71.89	46.29
CB Kv-CB酸 kV (100°C)(cst)	2.35	287.00	21.66	274.10	191.28	7.58	5.96	43.93	3.33	53.34	25.01

*グループ I 及びグループ I I ベースオイルのブレンド (飽和度 84 ~ 85%)

**グループ I I ベースオイル (飽和度 92%)

10

20

30

40

50

【0076】

表 1 のデータに示されているとおり、従来の O C P 粘度改良剤を含む潤滑油組成物では、酸の存在下におけるスス誘導性動粘度の上昇が 875% (例 2) から 1528% (例 4) であり、極度に高い絶対動粘度 (211.1 ~ 324.0 cSt) が生じた。対照的に、ポリマー (i)、(ii) 及び (iii) を含む潤滑油組成物では、動粘度の上昇がほんの 9% (例 1) から 288% (例 11) 程度であり、28.14 ~ 71.89 cSt の許容可能な絶対動粘度値を示した。本発明のヘビーデューティディーゼルエンジン中における清浄剤の応答を証明するために、潤滑油組成物の動粘度上昇について、上述したようなカーボンブラック試験手順 (カーボンブラック 3 質量%) を用いて、1 質量% の純粋な硫

酸が存在する場合と不在の場合とを比較した。清浄剤は、分散剤、酸化防止剤及び耐摩耗剤（ Σ DDP）を含むベースオイルとブレンドした。比較結果を表2に記載した。

【0077】

【表2】

表2

例 (No.)	12	13	14
清浄剤タイプ	石炭酸 Ca	硫酸 Ca	硫酸 Mg
TBN	250	295	400
清浄剤量 (質量%)	3.0	2.0	2.0
CB Kv (100°C)(cst)	44.4	18.1	20.3
CB/酸 Kv (100°C)(cst)	166.4	315.7	297.4
CB Kv-CB/酸 Kv (100°C)(cst)	122.0	297.6	277.1

10

【0078】

表2のデータに示されているとおり、酸の存在に対する清浄剤の応答は、劇的に相違する。スルホネート清浄剤を使用した場合、酸の不在下では、スス誘導性動粘度特性が優秀であるが、酸の存在下では、動粘度が1365～1644%上昇した。対照的に、フェネート清浄剤を含む潤滑剤の動粘度上昇は、ほんの275%であり、その166.4cStは依然として許容可能なものであった。

20

分散剤、清浄剤（石炭酸カルシウム及びスルホン酸カルシウム）、酸化防止剤、耐摩耗剤（ Σ DDP）及び消泡剤を含む商業的清浄剤抑制剤（DI）パッケージを配合した潤滑油組成物の、1質量%の硫酸の存在に対する、上述したようなカーボンブラック試験（3質量%のカーボンブラック）下における応答を、50%より多くの分散剤窒素がEAA（エチルアセトアセテート）との反応（キャッピング）により非塩基性となった同一潤滑油組成物のものと比較した。その結果を、以下の表3に記載した。

【0079】

【表3】

表3

例 (No.)	15	16
清浄剤量 (質量%)	9.0	9.0
清浄剤キャッピング剤	なし	EAA
CB Kv (100°C)(cst)	23.5	18.4
CB/酸 Kv (100°C)(cst)	158.8	63.4
CB Kv-CB/酸 Kv (100°C)(cst)	135.3	45

30

【0080】

表3のデータに示されているとおり、酸の存在下で、未キャップ分散剤を含む潤滑油組成物中においては、動粘度が576%上昇した。対照的に、酸の存在下で、キャップした分散剤を含む潤滑油組成物中においては、動粘度の上昇がほんの244%であった。

40

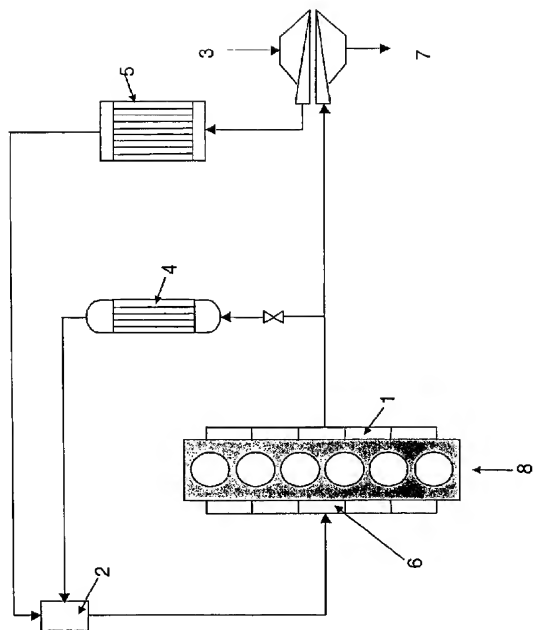
本願明細書に記載の全ての特許、文献及び他の材料は、本願明細書に含まれるものとする。所定の成分を複数“含む”として記載した組成物は、所定の複数の成分を混合することにより形成した組成物を含むと解釈すべきである。本発明の原理、好ましい実施態様及び操作モードを先に記載したが、本発明は、開示された特定の実施態様に限定されるべきと解釈すべきでなく、なぜなら、開示した実施態様は、限定することを目的とするよりむしろ説明的なものであるからである。変更が、当該技術分野における当業者により、本発明の精神を逸脱することなく可能であろう。

50

【図面の簡単な説明】

【図 1】吸入空気及び／又は排気ガス再循環ストリームが、その露点未滿に冷却される凝縮モードにおいて操作される場合がある排気ガス再循環系を備えるヘビーデューティディーゼルエンジンの操作を図式的に示す。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 1 0 M 107/08	C 1 0 M 107/08	
C 1 0 M 129/18	C 1 0 M 129/18	
C 1 0 M 129/24	C 1 0 M 129/24	
C 1 0 M 129/32	C 1 0 M 129/32	
C 1 0 M 129/70	C 1 0 M 129/70	
C 1 0 M 129/84	C 1 0 M 129/84	
C 1 0 M 129/95	C 1 0 M 129/95	
C 1 0 M 133/54	C 1 0 M 133/54	
C 1 0 M 133/56	C 1 0 M 133/56	
C 1 0 M 133/58	C 1 0 M 133/58	
C 1 0 M 143/12	C 1 0 M 143/12	
C 1 0 M 149/10	C 1 0 M 149/10	
C 1 0 M 159/12	C 1 0 M 159/12	
C 1 0 M 159/20	C 1 0 M 159/20	
C 1 0 M 159/22	C 1 0 M 159/22	
C 1 0 M 159/24	C 1 0 M 159/24	
F 0 1 M 11/00	F 0 1 M 11/00	⌘
// C 1 0 N 10:04	C 1 0 N 10:04	
C 1 0 N 20:02	C 1 0 N 20:02	
C 1 0 N 30:04	C 1 0 N 30:04	
C 1 0 N 30:06	C 1 0 N 30:06	
C 1 0 N 30:10	C 1 0 N 30:10	
C 1 0 N 40:25	C 1 0 N 40:25	
C 1 0 N 60:00	C 1 0 N 60:00	
C 1 0 N 60:06	C 1 0 N 60:06	

- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 アンドリュー ジェイ ディー リチー
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07928 チャサム ヒューロン ドライヴ 135
- (72)発明者 ジャイ ジー パンサル
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07090 ウェストフィールド クランフォード アベ
ニュー 900
- (72)発明者 ジェイコブ エマート
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 11218 ブルックリン アーシル ロード 484
- (72)発明者 グレン ビー フェッターマン
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07950 モリス フレインズ マラパーデイス ロー
ド 88
- (72)発明者 アントニオ ガティアレッツ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08619 マーサーヴィル ター ヒールズ ロード
22

(72)発明者 マシュー ティー アーヴィンク

イギリス グロースターシャー シーエル7 4ディユー フェアフォード ケンクスフォード
ブロードウェイ クロース 4

(72)発明者 クリストファー ジェイ ロック

イギリス オックスフォードシャー オーエックス12 9ワイエフ ウォンテージ ロマン ウ
エイ 27

(72)発明者 マイケル ティー ミノッティ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07901 サミット サミット アベニュー 160
#5

Fターム(参考) 3G015 AA00 EA00

4H104 BA06A BA07A BA08A BC09C BF01C BF03C BF05C CA04A CA12C CE05C

DA02A DB05C DB06C DB07C EA02A FA02 JA11 JA14 LA02 LA03

LA05 PA42